

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-111838

(43)Date of publication of application : 22.04.1994

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
C01B 3/38  
H01M 8/06

(21)Application number : 04-261415

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.09.1992

(72)Inventor : FURUYA TOMIAKI  
SHIRATORI MASAYUKI  
SHIMIZU SEISABURO  
KUREMATSU KAZUHIKO  
HANAKADA YOSHIO

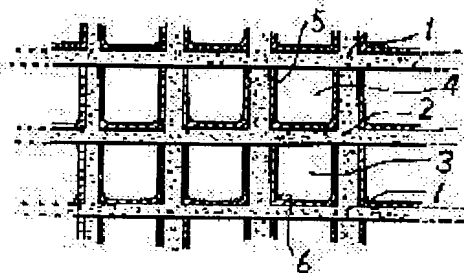
## (54) REFORMER, REFORMING SYSTEM, AND FUEL CELL SYSTEM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To miniaturize a reformer, by forming reforming catalysts on the grooves of one side plate and combustion catalysts on the grooves of the other side plate respectively, and supplying heat required for reforming reaction with these plates alternately laminated to be adopted as a fluid passage.

CONSTITUTION: Reforming catalysts 6 are formed on the surfaces of grooves formed in a plate 1, and combustion catalysts 5 are formed on the surfaces of the grooves of a plate 2. The plates 1 and 2 are alternately laminated to supply fuel, composed of a mixture of a compound, including a hydrocarbon group, and water, to a fluid passage 3, formed by a surface having the grooves of the plate 1 and a surface having no groove of the plate 2; and hydrogen is generated by catalysts 6. Fuel and oxygen-containing fluid are supplied to a fluid passage 4 to cause catalyst combustion reaction by the catalyst 5.

That is, exothermic reaction and endothermic reaction are concurrently caused at positions adjoined vertically to supply heat, required for reforming reaction, by combustion reaction. Consequently, reforming reaction is made without a burner, and moreover an auxiliary facility such as a reaction tank, heat insulating material, and a reaction pipe is eliminated for miniaturization.



**JP 06-111838 A**

**FURUYA et al.**

Document Source:

<http://www4.ipdl.jpo.go.jp/Tokujitu/PAJdetail.ipdl?N0000=60&N0120=01&N2001=2&N3001=H06-111838>

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer, so the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

---

### Industrial Application

**[0001]**

This invention relates to the fuel cell system of structure suitable for especially a miniaturization, a reforming machine, and a reforming system about the reforming machine and reforming system which change into hydrogen the fuel which consists of a compound which has a hydrocarbon group, in order to supply hydrogen to a fuel cell system and a fuel cell.

### Description of the Prior Art

**[0002]**

In recent years, OA equipment and home electrification devices including a word processor and a personal computer are miniaturized with development of semiconductor technology, and portable-ization is demanded further. In order to satisfy such [ conventionally ] a demand, an easy primary cell and an easy rechargeable battery are used as a power supply of these devices. However, a primary cell and a rechargeable battery have a limit in a function top time, and, naturally a time is limited by the device using such a cell. When these cells are used, after discharge of a cell finishes, a time is [ as opposed to / with the conventional primary cell of what can exchange cells and can move a device / the weight ] short, and it is unsuitable for a portable device. Moreover, in a rechargeable battery, if discharge finishes, while it can charge, it needs an external power for charge, and a service space is not only limited, but the charging time is needed and there is a defect that operation of a device is interrupted. In order to make it carry out long duration actuation of the various small devices that it will learn by experience, correspondence is difficult and a conventional primary cell and a conventional rechargeable

battery require the power supply which was more fit for actuation of long duration.

#### [0003]

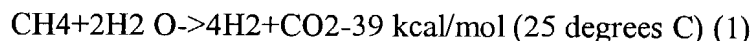
Using a fuel cell system instead of the conventional primary cell or a rechargeable battery as one solution of the above-mentioned trouble is mentioned. The fuel cell system is put in practical use as a power generating plant of a current large mold. It has the advantage that it can generate electricity continuously, by generating electricity by supplying a fuel and an oxidizer to the main part of a fuel cell in a fuel cell system, using air as an oxidizer, and supplying only a fuel from the outside further. Therefore, if the miniaturization of a fuel cell system can be performed, it is very effective in actuation of various small devices.

#### [0004]

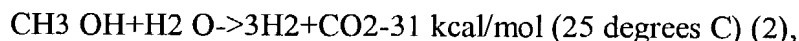
Now, in the above-mentioned fuel cell system, according to the reforming device which prepared the fuel which usually consists of the compound and water containing a hydrocarbon group apart from the main part of a fuel cell, it reforms to hydrogen gas and the delivery generation of electrical energy is carried out for the hydrogen gas to the main part of a fuel cell. In order to consider as the generation-of-electrical-energy system for carrying in a device, it miniaturizes, and not only the main part of a fuel cell but a reforming device needs to reach, and it is necessary for it to be necessary to miniaturize a fuel cell system like \*\*\*\*, and to make it efficient.

#### [0005]

Drawing 19 is the schematic diagram of the conventional reforming device including a peripheral device. The heat insulator **102** is formed in the tank wall of the reforming tub main part **101**. The coil currently installed in the reforming tub main part **101** consists of an outer tube **103** and an inner tube **104**, and the interior of a coil is filled up with the reforming catalyst **105** which performs the reforming reaction of a fuel. The nickel which the ceramics was made to support is used as a material of a reforming catalyst. The burner **106** is installed in order to heat to the temperature which maintains reforming activity with a sufficient reforming catalyst. The mixture of the hydrocarbon which is a fuel, and water is supplied to a heat exchanger **107** with a pump **109** from a fuel tank **108**. The fuel which consists of the compound and water which contain a hydrocarbon group using the heat which the combustion exhaust gas of a burner **106** has is made to heat and evaporate in a heat exchanger **107**. After the evaporated fuel is sent to the coil in the reforming tub main part **101** and reforming is carried out to hydrogen with a coil, it is supplied to the main part of a fuel cell. When the reaction which, on the other hand, reforms the mixture of the compound and water containing a hydrocarbon group, and obtains hydrogen gas uses methane



When a next door and a methanol are used



All are endothermic reaction as illustrated in a next door, the above (1), and (2). In order to make the above-mentioned reaction occur efficiently, even when the methanol which reacts at low temperature comparatively 800 degrees C or more in the case of methane is usually used, it is necessary to heat a fuel in temperature of at least 150 degrees C or more. In order to perform this heating, in the conventional reforming device mentioned above, it is heating using the flame of a

burner 106. However, if a fuel cell system is built into a device or it considers carrying, the danger of disaster, such as a flame and a burn, will arise in heating using the flame of a burner.

[0006]

Moreover, if effect and a safety aspect are taken into consideration to a peripheral device, it is necessary to prepare a heat insulator etc. so that the heat within the reaction-vessel main part 101 may not leak outside. However, in having used the thick heat insulator, it is unsuitable for the miniaturization of a reforming device.

[0007]

Moreover, although tubes, such as a product made from stainless steel, are used for piping, such as a coil in the conventional reforming device, it is necessary to devise it not only to needing the volume of the tube itself, but providing the space for absorbing distortion by the thermal expansion to the length direction etc. Moreover, when using it, putting a grain-like catalyst in a coil, a tube diameter must be made thick to some extent, and this also serves as hindrance of a miniaturization.

#### **Problem(s) to be Solved by the Invention**

[0008]

While needing equipment of a burner, a reaction vessel, a coil, etc. and needing volume in itself by the conventional reforming device for supply of the heat which participates in a reforming reaction when the miniaturization of a reforming device is taken into consideration as stated above, the miniaturization is difficult also from the point of a safety aspect.

[0009]

This invention aims at obtaining the fuel cell system using the reforming device and it which were made to cause the reforming reaction of a fuel efficiently, and were suitable for the miniaturization by having been made in order to solve the above-mentioned technical problem, and supplying heat required for a reforming reaction to a reforming catalyst, without using incidental facilities, such as a burner which was mentioned above, a reaction vessel, and a coil.

#### **Means for Solving the Problem and its Function**

[0010]

This invention is a reforming machine which carries out the laminating of two or more plates which have a slot, forms a fluid channel and is characterized by the thing [that a reforming catalyst is formed for the surface of a slot on a plate, and a combustion catalyst is formed / while adjoining / for the surface of a slot of a plate of another side].

[0011]

Hereafter, basic structure of a reforming machine of this invention is shown using drawing 1 and drawing 2. In a reforming machine of this invention, the fluid passage 4 is formed according to a field which forms the fluid passage 3 according to a field which has a slot of a plate 1, and a field which does not have a slot of a plate 2, and has a slot of a plate 2, and a field which does not have a slot of a plate 1 by carrying out the at least two or more sheet laminating of the plate (plate 1 and plate 2 in drawing 1) which has a slot.

**[0012]**

A fragmentary sectional view of a reforming machine of the invention in this application is shown in drawing 2. The plate 1 shown in drawing 2 and a plate 2 are equivalent to a plate 1 and a plate 2 which are respectively shown in drawing 1. As for the surface of a slot formed in one plate 1 in an adjoining plate, a reforming catalyst 6 is formed. Moreover, the combustion catalyst 5 is formed in the surface of a slot formed in the plate 2 contiguous to a plate 1. The laminating of the plate 1 in which each reforming catalyst 6 was formed, and the plate 2 in which the combustion catalyst 5 was formed is carried out by turns.

**[0013]**

A fuel which consists of a compound including hydrocarbon and mixture of water is supplied to the fluid passage 3 formed of a field which has a slot of the plate 1 which formed the reforming catalyst 6 shown in drawing 2 in a reforming machine of the above configurations, and a field which does not have a slot of a plate 2, and it is made to generate hydrogen by the reforming reaction. Moreover, a fuel and an oxygen content gas are supplied to the fluid passage 4 formed of a field which has a slot of the plate 2 in which the combustion catalyst 5 was formed, and a field which does not have a slot of a plate 1, and a catalyzed combustion reaction is made to cause by the combustion catalyst 5 in the surface of a slot of a plate 2. In addition, air may substitute said oxygen content gas.

**[0014]**

A catalyzed combustion reaction which occurs in the fluid passage 4 here needs to be exothermic reaction. Heat produced by said catalyzed combustion reaction is conducted to a field which has a slot of a plate 1 through a plate 1, and is used for said reforming reaction produced in the reforming catalyst 6 of the surface of a slot of a plate 1. That is, by carrying out the laminating of the plate 2 which has a combustion catalyst, and the plate 1 which has a reforming catalyst, the invention in this application makes a catalyzed combustion reaction which is exothermic reaction, and a reforming reaction which is endothermic reaction occur in coincidence in an adjacent location, and supplies heat required for a reforming reaction by the catalyzed combustion reaction.

**[0015]**

A reforming reaction can be produced efficiently, without using a flame by burner, and by that cause, since the structure is the layered product of a plate, a burner is begun, incidental facilities, such as a reaction vessel, a heat insulator, and a coil, become unnecessary, and a small reforming

machine can be offered.

**[0016]**

Moreover, as a method of carrying out a laminating to a layer which makes a reforming reaction occur, and a layer which makes catalytic reaction occur One field of a septum of one sheet other than a configuration of the invention in this application is coated with a reforming catalyst layer. Although a method of forming passage and carrying out the laminating of the element which coated a field of another side with a combustion catalyst bed alternately with the front reverse side, and a method of making a catalyst which is different in passage which forms passage of the shape of much honeycomb and adjoins by extruding and casting a material support can be considered When manufacture of a reforming machine in the above-mentioned structure is considered, a plate which formed a kind of catalyst in one side like the invention in this application is compared with a method of carrying out a laminating. An effective catalyst bed cannot be formed substantially difficultly [changing conditions at the time of forming each catalyst bed (burning temperature, firing time, firing environments, etc.) for every formation part of each catalyst] therefore. Since a kind of catalyst is formed to a plate of one sheet in a reforming machine of this invention and optimal formation conditions can manufacture for every catalyst, it is practical.

**[0017]**

Especially the quality of the material of a plate which, on the other hand, has a slot concerning this invention has desirable material with large thermal conductivity, although semiconductors, such as ceramics, a metal, and silicon, a macromolecule resin board, etc. are not restricted.

**[0018]**

Mechanically, a plate which has a slot processes a plate of the above-mentioned quality of the material into cutting, processes the purpose slot into convex, and a method of carrying out pressurization molding and manufacturing with metal mold, is mentioned. Moreover, it is also possible to form a slot by chemical processing etc. Moreover, using ultra-fine processing technology, such as etching technology and lithography technology, a photosensitive resist can be applied to a material-list side of a plate, it can expose and etch using a mask of the slot on target, and a slot can also be formed. A well-known catalyst can be used as a reforming catalyst and a combustion catalyst.

**[0019]**

Pt, Ni, Cu, Zn, Al, Pd, Au, etc. can be used for a reforming catalyst as a simple substance or an alloy. Moreover, ZnO, FeO, Cr, Cr 2O<sub>3</sub>, BeO, K<sub>2</sub> O, and WO<sub>3</sub> etc. it can use. Moreover, Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub> O and Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> etc. plural catalysts are mentioned.

**[0020]**

Moreover, as a combustion catalyst, noble metals, such as Pt, Au, and Ag, etc. can be used as a simple substance or an alloy. Furthermore, \*\*\*\*\*, such as Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub> O, Zn,

Hg, Pd and PdCl<sub>2</sub>, Co, OsO<sub>4</sub>, Fe, FeO and MoO<sub>3</sub>, Cr, V, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, Se and SeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and PbO, Pb, Sn, SnO, Ba, BaO, Ca. Moreover, the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-diatom earth, hob calite (MnO<sub>2</sub>, CuO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O), and Ag<sub>2</sub>O-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cu<sub>2</sub>O-SeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-silica gel, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. -- plural catalysts are also mentioned.

#### [0021]

Since a porosity object is formed in the surface of a slot formed in a plate, reaction area of make [it / distribute on a porosity object the shape of an island and in the shape of a grain, and / support] increases and utilization factor of these catalysts of a catalyst improves, they are desirable.

#### [0022]

In order to make a porosity object form in the surface of a slot on the plate, there are various methods. For example, when forming in the surface of a slot on the plate a porosity object which consists of an alumina, after coating the slot surface with metal aluminum, metal aluminum is heated in an oxygen ambient atmosphere, and it oxidizes, or an oxidizer can be made to be able to act, it can be made to be able to oxidize, and a porosity object which consists of an alumina can be formed. Moreover, the quality of the material of the plate itself may be oxidized. For example, -- if it masks and the surface of a plate is oxidized, after forming a slot in a substrate which consists of silicon -- the surface of a slot -- SiO<sub>2</sub> from -- a becoming porosity object can be formed.

#### [0023]

Moreover, the quality of the material of a porosity object is the above-mentioned aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. To others, SiO<sub>2</sub>-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> further formed by other methods, a viscosity mineral, MgO and TiO<sub>2</sub>, alpha-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the diatom earth, silicone carbide, an alundum, etc. are mentioned.

#### [0024]

Moreover, said catalyst can be made to form in the surface of a slot on the plate by various methods. For example, a method of forming the above-mentioned catalyst in a plate which used a combustion catalyst or a reforming catalyst as a target, and formed a slot by sputtering may be used. A catalyst can be formed in the surface of a slot on the plate by forming a catalyst by sputtering at homogeneity.

#### [0025]

It is desirable to use what added oxygen or hydrogen the below -3Vol % grade more than 0.3Vol(s) % into inert gas, such as an argon, as a controlled atmosphere as conditions at the time of sputtering at this time. The activity of a catalyst can be raised as compared with a case where this uses a controlled atmosphere of only inert gas.

#### [0026]

Moreover, in order to make the surface of a slot of a plate in which a porosity object was formed support a catalyst, by sputtering, in a metal catalyst, a porous layer is irradiated or a method of drying and calcinating a catalyst metal salt water solution or colloid after impregnation to a porous layer is mentioned. Moreover, after coating a plate with a raw material component and a catalyst component of a porosity object as a mixed slurry, a method of carrying out desiccation baking may be used.

#### [0027]

Inclination distribution of the concentration of a catalyst particle may be carried out as it is shown in drawing 3, when making a porosity object formed in the surface of a slot on the plate support a catalyst. Drawing 3 is the fragmentary sectional view of a porous body which supported a catalyst. In drawing 3, the catalyst support **12** shows a porous body formed in the surface of a slot on the plate, and **11** shows a catalyst particle. As for concentration of a catalyst particle, it is desirable to form so that a path side of a fuel may serve as max.

#### [0028]

As for a porous body over which a catalyst was distributed so that it might have inclination concentration, an element which has a reforming catalyst in one field of a septum of not only a reforming machine but one board, and has a combustion catalyst for a field of another side can be used also for a reforming machine of a type which forms and carries out the laminating of the passage alternately with the front reverse side like the invention in this application like \*\*\*\*.

#### [0029]

Drawing 4 is the fragmentary sectional view showing a configuration of a reforming machine. As shown in drawing 4, the catalyst support **12** is a porous body, and inclination distribution is carried out and one field is supported so that the combustion catalyst particle **13** may have concentration with surface high one. Moreover, inclination distribution is carried out and another field is formed so that the reforming catalyst particle **14** may have concentration with surface high one similarly. A laminating is carried out so that it may have the space which a catalyst side where catalyst support is of the same kind like \*\*\*\* faces each other as a configuration of a reforming machine, and serves as the fluid passage **15** and **16**. It is desirable to form the thermally conductive segregant **17** which a fuel and a product which are supplied to each passage are not mixed, and does not bar conduction of heat in a boundary of a portion which has distribution of the combustion catalyst particle **13**, and a portion with distribution of the reforming catalyst particle **14**. Moreover, the passage **15** of a fuel and a product can be established in the surface or the interior of each catalyst support **12**. ( Drawing 5 ) Moreover, the laminating of the support in which the path **16** of a fuel and a product is established in the interior with a concentration inclination of support, and a path of this path has inclination change can be carried out, and it can also be constituted. ( Drawing 6 ) A following method is mentioned to a shaping method with a concentration inclination of a supported catalyst of catalyst support. Here, let A or B be a catalyst or support material.

#### [0030]



### 1) Infiltration process

They are melting and the method of making permeate and burying about B of others [ opening / of a porous body A ]. If wetting with a porous body avoids using B with the low melting point from a porous body A, an opening will be permeated in capillarity. It is also possible to infiltrate combining a green compact of A and B to serve also as sinter bonding. Moreover, heat treatment is required. It becomes the support which changed change of an opening of A, or a mixing ratio of A and B, and was able to do a concentration inclination of A or B by use of a green compact.

[0031]

### 2) Powder rolling

Powder A is used as a powder-compacting board directly continuously with a reduction roll, and it sinters succeedingly, considers as a porosity sintering board, and considers as a rolled plate of true density with hot rolling further. By either of this production process, Powder B is supplied and it becomes the support which was able to do a concentration inclination of A and B by changing an amount of Powder B and repeating the still more nearly same production process.

[0032]

### 3) \*\*\*\*\*

\*\*\*\* of A and B is sprayed with nitrogen gas, and if the amount of fuel spray of A and B is changed, repeat \*\*\*\* deposition is carried out and it removes by method of carrying out \*\*\*\* deposition and fabricating, rotating the round bar as a cooling collector, it will become the support which was able to do a concentration inclination of A and B.

[0033]

4) It becomes the support which made a layer of a green compact which changed a mixing ratio with other methods A and B, and was able to do a concentration inclination of A and B by the \*\*\*\* fabricating methods, such as between [, such as between a sinter forging process and heat, ] the \*\*\*\* fabricating method and pseudo-heat, etc.

Like \*\*\*\*, a reaction occurs with activity most in a surface layer of a porous body with much osmosis of a fuel in a reforming vessel using a porous body over which a catalyst was distributed so that it might have inclination concentration, and in the interior of a porous body with little osmosis of a fuel, a reaction occurs and an imperfect reaction cannot occur easily. Therefore, for a supplied fuel, it is \*\*\*\*\* to suppress to min generation of material which is used for a reaction at the maximum and serves as catalyst contamination or catalyst poison by generating of carbon and a carbon monoxide accompanying an imperfect reaction of a fuel. Moreover, since a reaction occurs also inside a porous body, heat loss is suppressed in a reforming reaction and heat exchange in the catalyzed combustion section. Therefore, effectiveness of a reforming machine improves.

[0034]

Now, a plate in which a reforming catalyst as shown in drawing 1 mentioned above on the other hand was formed, and a plate in which a combustion catalyst was formed are set in a reforming vessel of a configuration of having carried out the laminating. In the fluid passage 3 formed of a field which has a slot of the plate 1 in which a reforming catalyst 6 was formed, and a field which does not have a slot of a plate 2. It is necessary to supply mixture of a hydrocarbon and water and to supply a fuel and mixture of oxygen to the fluid passage 4 formed of a field which has a slot of the plate 2 in which the combustion catalyst 5 was formed, and a field which does not have a slot of a plate 1. Moreover, since hydrogen, a carbon dioxide, and a carbon monoxide which are a product arise in fluid passage 3 lower stream of a river and products, such as a carbon dioxide and water, arise in the fluid passage 4, it is necessary to discharge these products separately. It is desirable to use an internal manifold for two or more sorts of different fluids between layers of such a layered product, supply and in case it discharges. Thereby, a supply pipe of a fluid and an exhaust pipe are simplified. Drawing 7 is the perspective diagram showing some reforming machines of this invention. In drawing 7, a plate 20 has a slot which forms the fluid passage 21, and a combustion catalyst (not shown) is formed on the surface of a slot. Moreover, it has a slot in which a plate 22 forms the fluid passage 23 similarly, and a reforming catalyst (not shown) is formed on the surface of a slot, and it is a plate. The laminating of 20 and the plate 22 is carried out by turns. a downward plate 20 and a downward plate 22 -- following and each plate 20a and 20b-- it considers as plate 22a and 22b--. A fluid (hydrogen gas in this case) which flows out of the fluid passage 21 in the direction of an arrow head 24 in a plate 20. In the plate 20 by which the laminating was carried out further caudad, and the hole 25 prepared in plate 20a of this configuration, a fluid from fluid passage in plate 20a is joined via the hole 26 which left the hole 25 which connects with passage and is opened on a plate, and was prepared in the same location of the adjoining plate 23. In plate 25b, a fluid from a repeat and fluid passage on each plate is similarly discharged in unification at the bottom of a laminated-structure object below.

#### [0035]

On the other hand, supply of a fluid is explained taking the case of a plate 22. Supply of a fluid is carried out to a case of discharge, and reverse from the hole 27 connected and prepared in fluid passage for the upstream of the fluid passage 23 of a plate 22, and is further sent to them up through the hole 28 prepared in the adjoining plate 22.

#### [0036]

Thus, piping is simplified that what is necessary is just to connect a charging line and-one discharge piping to networks of a reforming reaction and a combustion reaction at a time, respectively by equipping homotopic of both ends of each plate with a hole connected with fluid passage, and a hole which has not been connected.

#### [0037]

Moreover, when an internal manifold is used like the invention in this application, the fluid passage 21 and 23 can consider as parallel or a rectangular cross with the location which a hole 25 and a hole 26, a hole 27, and a hole 28 prepare. By adjusting a hole prepared in a plate so that especially fluid passage 21 and 23 may be made into a parallel flow and the supply direction of a

fuel and a reforming fuel of catalyzed combustion may be poured in this direction, and each direction of fuel supply, distribution of temperature on a plate equalizes and a reforming reaction progresses still more efficiently.

[0038]

Or [supplying a fuel intermittently, if the whole reforming machine goes up in a reforming machine which carried out the laminating of the layer (reforming layer) which starts \*\* from an endothermic by a layer (catalyzed-combustion layer) and a reforming reaction which causes exothermic reaction by catalyzed combustion like the invention in this application to the purpose temperature to which a reforming reaction is sufficient for happening efficiently in a reforming layer] -- or it is desirable to adjust and to keep temperature constant. There is no futility of a fuel supplied to a catalyzed combustion layer by that cause, and risk of depending for going up too much of temperature can also be prevented. It controls by a certain method using a bulb controller for adjusting a bulb and the amount of fuel supply which were prepared in a pipe which connects a fuel tank and a reforming machine as a method of sending a fuel to a catalyzed combustion layer or a reforming reaction layer of a reforming machine from a fuel tank, and there is a method of supplying a fuel of an initial complement. A miniaturization will become possible if a micro-pump especially by ultra-fine processing technology is used.

[0039]

Moreover, it is also possible to make a fuel tank into a homogeneity pressurization condition, to form some pipes which connect a fuel tank and a reforming machine with a shape memory alloy, to make this pipe made from an alloy transform by temperature change, and to adjust the amount of supply of a fuel. It explains concretely below.

[0040]

A conceptual diagram showing an example of a reforming system using piping which becomes drawing 8 from a shape memory alloy is shown. A part of piping (inside 43 and 44 of drawing) which performs fuel supply from a fuel tank 41 to the reforming machine 42 of this invention is formed with a shape memory alloy. In drawing, 43 is shape memory alloy piping for reforming fuel supply, and 44 is shape memory alloy piping for catalyzed combustion fuel supply. The laminating of a catalyzed combustion layer and the reforming layer is carried out, and fuel supply to each class can perform [an internal manifold] the reforming machine 42 now from one place respectively. On both sides of the shape memory alloy piping 43 and 44, the laminating of such two reforming machines is carried out. The shape memory alloy piping 43 and 44 is connected to a fuel-supply hole of the reforming machine 42. If the piping 44 for catalyzed combustion fuel supply has a low temperature, it will be opened, and if temperature becomes high, it will be closed.

[0041]

Moreover, if the piping 43 for reforming fuel supply has a low temperature, it will be closed, and if temperature becomes high, it will be opened. If closing motion of the shape memory alloy piping 43 and 44 specifically reaches a fixed temperature with piping, it will fold up and change

of configurations, such as being crushed, will arise, and narrowing down and when configuration change of closing and its reverse takes place, piping will open piping. By carrying out a laminating to the reforming machine 42, the shape memory alloy piping 43 and 44 corresponds to change of temperature of the reforming machine 42, and adjusts an amount of a fuel which opens and closes piping and is supplied.

#### [0042]

Since temperature of the reforming machine 42 is low immediately after a start up, as for the piping 44 for catalyzed combustion fuel supply, a fuel is supplied to a catalyzed combustion layer in the aperture reforming machine 42. Catalyzed combustion arises in this layer, temperature of the reforming machine 42 rises, and a fuel is supplied for the piping 43 for reforming fuel supply to an aperture and a reforming layer of the reforming machine 42. Moreover, if a fuel is superfluously supplied to said catalyst bed and temperature of the reforming machine 42 rises too much, in piping 44, closing fuel supply will decrease. As mentioned above, piping 43 and 44 adjusts the amount of supply of a fuel according to change of temperature of the reforming machine 42, and it excludes futility of supply of a fuel while it reaches temperature of a reforming machine and keeps the amount of reforming constant.

#### [0043]

Moreover, when fuel-supply piping using a shape memory alloy is applied to a fuel cell system which combined a reforming machine and a fuel cell, it can also give a function to adjust the amount of fuel supply to a reforming machine, according to the amount of hydrogen supplied to a fuel cell. It explains concretely below.

#### [0044]

Drawing 9 shows a fuel cell system which applied fuel-supply piping which consists of a shape memory alloy. As for a fuel tank and 42, in drawing 9, 41 is a reforming machine and 45 fuel cells. A part of piping which supplies a fuel to a reforming machine is the piping 46 which consists of a shape memory alloy from a fuel tank. A heater 47 is installed and the perimeter of piping 46 can heat piping 46 now. Piping 46 is in a condition which a pipe opened, if a heater 47 does not operate, and if a heater 47 operates, it uses piping which will be in the condition that a pipe closed. Moreover, hydrogen produced with the reforming vessel 42 is supplied to a fuel cell by piping 48. A pressure sensor is installed in hydrogen feed holes of a fuel cell 45. A pressure sensor 49 is set up so that the heater 47 in the perimeter of piping 46 may be operated according to the hydrogen amount of supply of a fuel cell. In such a fuel cell system, since hydrogen pressure force of hydrogen feed holes is improved when hydrogen is superfluously supplied rather than capacity of a fuel cell from the reforming machine 42, a pressure sensor 49 operates and a heater 47 operates. In connection with it, supply of a fuel for a closing reforming machine is suspended for piping 46. Moreover, when supply of hydrogen decreases and hydrogen pressure of hydrogen feed holes falls, a rest is supplied for actuation of a heater 47 to an aperture and the reforming machine 42, and a fuel is supplied for piping 46.

#### [0045]

What is necessary is just to select suitably working pressure of a pressure heater, and a temperature setup of a heater 47 according to an operation condition of a fuel cell system in the above-mentioned fuel cell system. Moreover, a temperature sensor may be used instead of a pressure sensor.

[0046]

Thus, a thing for which a shape memory alloy is used for piping -- bulb adjustment for fuel adjustment -- an appliance -- a small lightweight reforming system or a fuel cell system is obtained, without using material. Moreover, futility of a fuel can be excluded and it can be made to operate efficiently.

[0047]

On the other hand, since a reforming machine of structure of the invention in this application consists of layered products of a plate, the laminating of it can be carried out with a stack (electrolyte plate \*\*\*\*(ed) by a fuel electrode, an oxidizer pole, and two electrodes at least) of a fuel cell, and it can offer a fuel cell system by which a reforming machine and a fuel cell were united. Thereby, a compact power plant can be obtained.

[0048]

A schematic diagram of a fuel cell system which becomes drawing 10 from a reforming machine of the invention in this application and a layered product of a fuel cell stack is shown. In drawing 10, 30 is the reforming machine of the invention in this application which carried out the laminating of the plate which formed a combustion catalyst or a reforming catalyst in a plate. Moreover, as for an electrolyte plate and 32, 31 is a fuel electrode and 33 oxidizer poles. The passage 34 and 35 of hydrogen gas and oxidizer gas is established in a fuel electrode 32 and the oxidizer pole 33, respectively.

[0049]

A fuel which consists of a compound which has hydrocarbon groups, such as a methanol, and mixture of a steam is supplied to passage which has a reforming catalyst of the reforming machine 30. Hydrogen gas of a product is supplied to the fuel electrode 32 of a fuel cell through passage of another network. Moreover, piping will be simplified, if it constitutes so that an oxidation acid gas passageway of a fuel electrode with which hydrogen which adjoins a fuel electrode, constitutes passage which has a reforming catalyst, and is produced in this passage adjoined directly may be supplied. In this case, when the hydrogen gas permselective membrane 37 is formed between a fuel electrode and a plate in which a reforming catalyst was formed, only pure hydrogen is supplied to a fuel electrode and is desirable. Moreover, air is adopted in passage which has a combustion catalyst of the reforming machine 30 from the exterior as air for a fuel and combustion, or waste gas from the air pole 33 of a fuel cell or they are mixed and supplied to it. As a fuel for combustion supplied to this passage, waste gas (unreacted hydrogen) from [from the outside] hydrocarbons or a fuel electrode is supplied.

[0050]

A reforming machine of the invention in this application is used for endothermic reaction in a plate with which exothermic reaction arose and the heat formed a reforming catalyst in a plate in which a combustion catalyst was formed. Moreover, in a fuel cell, although heat occurs at the time of a generation of electrical energy, also in order to heat to operating temperature at the time of starting or to heat to a proper temperature at the time of a generation of electrical energy, it can use.

[0051]

It not only can attain miniaturization, but by carrying out the laminating of a fuel cell and the reforming machine of the invention in this application, it can become easy to use mutually heat generated in each, and it can raise a utilization factor of heat.

[0052]

In drawing 10 , although a stack of a fuel cell indicated one example, the laminating of further two or more fuel cells and reforming machines may be carried out by turns. The laminating of the reforming machine may be carried out to what carried out the laminating of two or more fuel cell stacks to a serial.

[0053]

Moreover, a stack of a fuel cell is electrically connected to a serial through a plate with which the laminating of the reforming machine was carried out by forming a plate which forms a reforming machine with a material which has electric conductivity, and carrying out a laminating to a fuel cell stack. Therefore, wiring between stacks of a fuel cell by which the laminating was carried out through a reforming machine becomes unnecessary, and it becomes possible to take out system-wide power to both ends of the whole laminated structure.

[0054]

What is necessary is just a fuel cell using not a thing that limits a class of fuel cell which carries out a laminating in this invention but a fuel which reformed a hydrocarbon. For example, a fuel cell which used a solid-state polyelectrolyte film (for example, product made from trade name Nafion Du Pont) and a hydrogen ion conductor (for example, sintered compact of hydronium, ammonium penta-alumina or beta Gaul, and 3 cerium-oxide strontium) for an electrolyte, a fuel cell which used an oxygen ion conductor (for example, stabilization JIRUKONIUA) for an electrolyte are mentioned.

[0055]

Moreover, when a layered product of a reforming machine using a plate which consists of a material which has electric conductivity in drawing 10, and a fuel cell is formed, Fluid passage which has a reforming catalyst of a reforming machine is made into the fluid passage 36. Between the fluid passage 36 and the hydrogen gas passageway 34 of a fuel-cell-fuel pole. When both sides are equipped with the hydrogen ion (proton) conduction film 37 which has catalytic activity and electrical conductivity, it is possible to make it move into a fluid of a fuel-

cell-fuel pole, and to make hydrogen react on the fuel-cell-fuel pole alternatively out of a fluid by which reforming was carried out in a reforming catalyst layer. Although reforming of the compound containing a hydrocarbon group is carried out and hydrogen, a carbon monoxide, and a carbon dioxide generate in the fluid passage 36 which has a reforming catalyst, unreacted hydrocarbons and water also remain in a fluid. If both sides install the hydrogen ion (proton) conduction film 37 which has catalytic activity and electrical conductivity between this fluid and a fluid of a fuel-cell-fuel pole, the surface of a film which touches the passage 36 which has a reforming catalyst will be made into an anode plate, and the potential difference will be produced by using as cathode the surface of a film of a side which touches the passage 34 of a fuel-cell-fuel pole. At this time, the following reactions occur in a membranous anode plate and cathode.

Anode  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^{++} + 2\text{e}^-$   $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^{++} + 2\text{e}^-$

Cathode  $2\text{H}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

#### [0056]

A partial pressure of hydrogen in a fluid of passage of a reforming catalyst layer and a carbon monoxide falls, and advance of a reforming reaction is promoted by this reaction. Moreover, in the surface of a film of a side which touches the passage 36 of a fuel-cell-fuel pole, only hydrogen generates and high grade hydrogen is used on the fuel-cell-fuel pole for a generation of electrical energy. In order to consume a part of power produced from a fuel cell by which the laminating is carried out electrically [ the potential difference of membranous both sides ], and structurally and to make it generated, an electric power supply from the outside is unnecessary. Moreover, since a reforming machine has electric conductivity, an electric laminating with a fuel cell stack is possible, and electric wiring is unnecessary. According to this invention, since a reforming reaction and electrode reaction of a fuel cell are promoted, improvement in use effectiveness of a hydrocarbon and miniaturization of equipment can be attained. Furthermore, by connecting a capacitor and a rechargeable battery to juxtaposition electrically in this invention at each of a fuel cell stack, even when a generation of electrical energy with fuel cell electrodes, such as the time of starting of a system, is inadequate, an electric power supply to the exterior is possible. Moreover, a capacitor and a rechargeable battery also become a power source at the time of starting in a case of supplying hydrogen to a fuel-cell-fuel pole through a hydrogen ion conductive film from passage of a reforming machine, and starting of a system becomes easy.

#### [0057]

Example. An example explains the reforming machine of this invention below.

#### Example 1

#### [0058]

Two or more plates made from nickel which applied the sensitization resist to the nickel board of 0.1 mm thickness, etched after exposure development in 0.3 mm pitch at intervals of 0.15 mm, and formed the pitch 0.3 mm slot in a depth of 0.6 mm with width of face of 0.18 mm were

created.

#### [0059]

After masking the obtained plate, platinum was used as the target, the spatter was carried out for 10 seconds in the argon ambient atmosphere containing pressure  $10^{-3}$  Torr and 1% of oxygen, and the combustion catalyst of the shape of an island with an average thickness of 0.5 micrometers was formed in the surface of the slot on the plate. Created ten plates (it considers as a plate 2 below) which formed the combustion catalyst by the same method. After masking the plate made from nickel etched by the method of the another side above, and the same method. The alloy of copper and zinc was used as the target, the spatter was carried out for 10 seconds in pressure  $10^{-3}$  Torr and the argon ambient atmosphere of 1% of hydrogen, and the reforming catalyst of the shape of an island with an average thickness of 0.5 micrometers was formed in the surface of the slot on the plate. Ten plates (it considers as a plate 1 below.) which formed the reforming catalyst by the same method were created. As shown in drawing 1, the laminating of the plate 1 and plate 2 which were obtained by the above-mentioned method was carried out by turns one by one, sheathing was twisted with glass wool and aluminium foil, and the reforming machine was obtained.

#### [0060]

Next, it operated about the reforming machine obtained as mentioned above. Since the temperature in the fluid passage 4 went up a methanol and air to it at about 200 degrees C when composite fuel was poured to the fluid passage 4 which has a combustion catalyst on the surface of a slot, the fuel which mixed a methanol and water to the fluid passage 3 1:1 was poured. As a result, a methanol and water evaporated and hydrogen was changed further. The conversion rate to the hydrogen of a methanol was 60% - 70%.

#### Example 2

#### [0061]

The reforming machine was obtained by the same method as an example 1 except the gas ambient atmosphere at the time of sputtering at the time of forming a reforming catalyst and a combustion catalyst in the plate in which the slot was formed being an argon ambient atmosphere containing pressure  $10^{-3}$  Torr and 1% of oxygen.

#### [0062]

It actually operated about the obtained reforming machine. When the composite fuel of a methanol and air was poured to the fluid passage 4 which has a combustion catalyst on the surface of a slot and the fuel of one 5 times the volume of this was poured to it as compared with the case of an example 1, the temperature of the fluid passage 4 went up to about 200 degrees C. Next, the fuel which mixed a methanol and water to the fluid passage 3 1:1 was poured. As a result, a methanol and water evaporated and it was further changed into hydrogen. The conversion rate to the hydrogen of a methanol was 15% - 25%.



### Example 3

[0063]

In this example, an example when the fuel supply and the product eject direction to the fluid passage which forms an internal manifold in a reforming machine and has a reforming catalyst, and the direction of the fuel supply and product discharge to the fluid passage which has a combustion catalyst intersect perpendicularly is shown.

[0064]

By oxidizing thermally a silicon wafer (100) (a field, 500-micrometer thickness) first, it is SiO<sub>2</sub> to the surface. It is SiO<sub>2</sub> at the hydrofluoric acid after forming and imprinting a predetermined pattern using lithography technology. Selection removal was performed. Next, the slot **52** on the trapezoidal shape was formed like drawing 11 on the surface of the wafer by performing anisotropic etching using the aqueous solution of an ethylenediamine system. At this time, the depth of flute set to about 100 micrometers, and the pitch was set to about 1mm. The both ends of a slot have formed deep grooves **53** and **54** so that the fluid which passed through each slot may be mixed, one side considered as disconnection for connection with the passage from a lower part, and another side considered only the upper part as disconnection for connection with the upper part. Moreover, the slot **55** which opened this wafer wide to path connection of one fluid when carrying out a laminating by turns to the object for fuel gas and heating fluids was formed. It was presupposed after each etching production process termination that it is about the silicon substrate **51** whole configuration like drawing 11 by dicing.

[0065]

By the spatter etc., the combustion catalyst bed was formed in the path like the above at the silicon substrate **51** in which the fluid path was formed. Moreover, the silicon substrates **56-60** of a configuration as separately shown in drawing 12 by the same method as a silicon substrate **51** were manufactured. The combustion catalyst was formed in silicon substrates **56** and **58**, and the reforming catalyst was formed in the silicon substrate **57**. Like drawing 12, it pasted up by the direct pasting-up method and the laminating of each wafer was carried out so that the substrate **57** for a reforming reaction and the substrate **56** for catalyzed combustion might intersect perpendicularly. By pasting up directly, the slot formed in the surface of a substrate **56** by adhesion with substrates **56** and **57** becomes one passage respectively by the base of a substrate **57**.

[0066]

By considering as the structure where the upper and lower sides of the substrate **57** for a reforming reaction serve as the substrates **56** and **58** for intermediation combustion, the reforming section of fuel gas can be heated to homogeneity. Moreover, the fuel gas entrance **62**, the hydrogen content gas outlet **64** after reforming and the heating gas entrance **61**, and the outlet **63** were formed in the bottom and the topmost part of a laminated structure like drawing 14 for piping of each fluid.

[0067]

The cross section of the reforming machine concerning this invention was shown in drawing 13 . The substrate which carried out the laminating was fixed in the reformer like the above with the fixtures 65 and 66 produced by etching silicon. Fuel gas and the minute through tube for heating fluids are formed in the fixture, and it connected with piping with low melting glass etc.

[0068]

Moreover, the micropumps 72 and 73 produced with ultra-fine processing technology were installed in the path from a fuel-supply tank to a reformer. This micropump is produced by anode plate cementation in silicon and Pyrex glass. The passage of a fluid is formed by etching of silicon, and diaphragm is formed in Pyrex glass by etching, and the piezo actuator is attached in the upper part of diaphragm. By impressing voltage to this actuator, when diaphragm fluctuates, specified quantity style \*\*\*\*\* becomes possible about a fluid.

#### Example 4

The supported catalyst shows the example of the reforming machine using the porous body which has inclination concentration distribution again.

[0069]

Homogeneity is dropped on the tungsten (melting point of 3370 degrees C) board heated at 2500 degrees C which puts 33g of aluminum-oxide (melting point of 2050 degrees C) fine particles into the hopper of 1mm of diameters of a opening, and they are made to carry out natural fall, and puts 10g (melting point of 1455 degrees C) of nickel metal powders into the hopper of 0.1mm of diameters of a opening, and is carrying out both-way operation at 50mm/s. A nickel support aluminum-oxide rolling object with a thickness of 2mm is fabricated decompressing the tungsten (melting point of 3370 degrees C) roll heated at 2500 degrees C at 100g/s from 10kg of loads on both the sides of the point of fall of fine particles. Platinum (melting point of 1773 degrees C) is similarly used instead of a nickel metal powder, and a platinum support aluminum-oxide rolling object is fabricated. These rolling object was removed from the tungsten board, after immersing and infiltrating to the side the field of the rolling object removed from the tungsten board into a copper (melting point of 1083 degrees C) molten metal, it took out, and thermocompression bonding of the field which wetted wet with copper so that the side of the both ends of a pair might be cut off, respectively and the clipping side might cross was piled up and carried out, and it was bound.

[0070]

Nickel support aluminum-oxide rolling dignity arranged this shaping board with nickel support aluminum-oxide rolling dignity, platinum support aluminum-oxide rolling dignity arranged the cut end with platinum support aluminum-oxide rolling dignity, the six-sheet laminating was carried out, and the reforming machine was assembled.

[0071]

A methanol steam and superfluous air are made to flow with two atmospheric pressures from the clipping side of a platinum support aluminum-oxide porosity rolling object with a gangway, and a methanol steam and the steam of equimolar are made to flow with two atmospheric pressures from the clipping side of the nickel support aluminum-oxide porosity rolling object which has a gangway on the other hand. And when a part of RIHOMA was raised to 150 degrees C or more and a methanol and oxygen were lit, change of hydrogen generating concentration was not seen for 100 hours or more.

### Example 5

#### [0072]

In this example, the fuel cell system at the time of applying piping which turns into piping which carries out fuel supply from a fuel tank to a reforming machine from a shape memory alloy is explained in the reforming machine of the invention in this application.

#### [0073]

It is the four hole open beam of 5mm of diameters as a filler neck **92**, an exhaust hole **93**, and a bleeder **94** beforehand to thin nickel with 0.2 mm [in thickness which carried out solder plating at the table rear face like drawing 14], and a magnitude of 100 x 300mm. Furthermore, the surface was etched and width of face of 10 mm and a depth of 0.1 mm were created as pitch 1mm, a length of 70 mm, width of face of 0.5 mm, depth a rill **89** of 0.1 mm, the refueling slot **90**, and an exhaust air slot **91**. The object for reforming, and the object for combustion -- it created three each at a time. Thus, covering was attached to the irregularity of the rill section on the created surface of a substrate, and the portion except each slot, the oxidation catalyst was attached to combustion and the reforming catalyst was thinly attached to reforming by the spatter, respectively. The laminating of these was carried out by turns, and the laminating was pressed and carried out at 230 degrees C, and it considered as the reforming machine. The fuel cell system was created like drawing 15 using the reforming machine obtained by the above-mentioned method.

#### [0074]

As for a fuel tank **42**, [**41** is the above-mentioned reforming machine and **45**] fuel cells. The shape memory alloy piping **46** is used for a part of piping which supplies a fuel to the reforming machine **42** from the fuel tank **41** where the pipe line enabled it to pressurize homogeneity. The heater **47** is wound around this shape memory alloy piping **46**. In ordinary temperature, the shape memory alloy piping **46** is closed and is opened by heating a heater **47**. The shape memory alloy piping **46** leads to the piping **80** divided into two forks. One side of piping **80** was led to the shape memory alloy piping **44** for combustion fuel supply, and it is connected with the fuel filler-neck section. In ordinary temperature, the shape memory alloy piping **44** for combustion fuel supply is opened, and if temperature turns into the purpose temperature, it will be closed. The air supply piping **81** is between the shape memory alloy piping **44** for combustion fuel supply, and the fuel filler neck **92**. The shape memory alloy piping **43** for reforming fuel supply led to the district of piping **80**, and it is connected with the fuel filler neck

92 of reforming. In ordinary temperature, the shape memory alloy piping 43 for reforming fuel supply will be opened, if it has closed and temperature becomes high. The main part 45 of a fuel cell is made to supply the hydrogen gas which reforming was carried out and was produced in the reforming section. If a pressure sensor 48 is attached in a fuel cell and the pressure of reformed gas becomes more than the purpose pressure, a heater 47 will be turned off and the shape memory alloy piping 46 for fuel adjustment will close. If a pressure falls, a heater 47 will enter and the shape memory alloy piping 46 for fuel adjustment will open again.

[0075]

Two laminations of the reforming machine 42 with which the laminating of the relation of the reforming machine 42 and piping by which the laminating was carried out was carried out the center [ the shape memory alloy piping 44 for combustion fuel supply and the shape memory alloy piping 43 for reforming fuel supply ] are carried out, and the configuration of piping 18 and 19 changes with the temperature changes of a reforming machine. Moreover, the outside carried out in this way rolls a heat insulator 82, and raises thermal efficiency.

[0076]

It attached in the equipment which created the fuel which blended methyl alcohol and water with 1:1 by the mole ratio. The electrical and electric equipment is supplied at the beginning of operation, a heater 47 is heated, the fuel-supply shape memory alloy piping 46 is opened, and a fuel is supplied. The object for heating, and the object for reforming -- two forks -- the shape memory alloy piping 44 for combustion fuel supply which it is divided for piping 80 and opened in ordinary temperature -- a passage -- the air supply piping 81 to air -- supplying -- a fuel -- mixing -- the combustion section -- sending -- having -- a catalyst -- catalyzed combustion -- it generated heat by carrying out.

[0077]

The fuel was supplied for the shape memory alloy piping 43 for reforming fuel supply closed when the shape memory alloy was heated by the heat and temperature exceeded 120 degrees C to the aperture reforming section. When 140 degrees C was exceeded, the closing temperature rise stopped [the shape memory alloy piping 44 for combustion fuel supply]. The hydrogen reformed and generated is sent to the main part 45 of a fuel cell, and a generation of electrical energy is \*\*\*\*\*. The pressure in the cell of hydrogen is 2.1 kg/cm<sup>2</sup> by the hydrogen by which reforming was carried out. When exceeded, the heater 47 was turned off and supply of a closing fuel was suspended for the fuel-supply shape memory alloy piping 46. A pressure is 1.8 kg/cm<sup>2</sup>. When it became below, the heater 47 was heated again and aperture supply of the shape memory alloy piping 15 fuel for fuel supply was carried out. the hydrogen pressure force in which reforming of the temperature was carried out to 140 degrees C from 120 degrees C -- 2.1 kg/cm<sup>2</sup> from -- 1.8 kg/cm<sup>2</sup> It was maintained and operation of a fuel cell was completed continuously.

## Example 6

In this example, the fuel cell system which carried out the laminating of the reforming machine and fuel cell stack of this invention is explained.

[0078]

The plan of the plate which forms the reforming section of the hydrocarbon fuel in the fuel cell system of this example in drawing 16 is shown. The reforming section consists of circular plates **120,121,122** shown in drawing 16. Drawing 16 is drawing which looked at the plate from the upper part. The slot which becomes a plate **120,121,122** with the passage of an each fluid, and a hole -- **a-h** is formed. A plate **120,121,122** consists of aluminum respectively and is 100 mm in the thickness of 2 mm, and diameter. The reforming catalyst is formed in the surface of the slot of plates **120** and **122**, and the combustion catalyst is formed in the surface of the slot of a plate **121**. Formation of the catalyst to each plate was performed by the method shown below.

[0079]

After plates **120** and **122** carried out the dipping of the surface of a slot to the caustic-alkali-of-sodium aqueous solution after forming the slot and the hole, as shown in drawing 16, and they carried out elution of a part of surface aluminum, they oxidize and dried [rinsed and] the surface aluminum layer with the hydrogen-peroxide-solution solution, and made the porous alumina layer form first. By sinking into the aqueous solution of a copper nitrate and zinc nitrate, desiccation and after calcinating, reduction processing of this porosity alumina layer was carried out in the hydrogen air current, and the reforming catalyst was made to support. Moreover, after a plate **121** forms a porous alumina layer like the above-mentioned plates **120** and **122**, it sinks a palladium nitrate aqueous solution into the same porosity alumina layer, and shows the plan of the plate which constitutes the fuel electrode and oxidizer pole of the desiccation and fuel cell [in / in drawing 17 / the fuel cell system of this example] section while it calcinated and the combustion catalyst was made to support.

[0080]

A plate **123** is an oxidizer pole and a plate **124** is a fuel electrode. A plate **123,124** -- plates **120-122**, the same size, and allotropy material -- it is -- like drawing 17 -- a slot and a hole -- **a-h** is formed.

[0081]

On the other hand, the hot press of what kneaded catalyst support carbon powder, polytetrafluoroethylene (PTFE: trade name; Teflon), and a Nafion solution to both sides of a perfluorocarbon sulfonic acid film (trade name; Nafion) with a thickness of 0.2 mm was carried out with the gilding nickel screen, and the hydrogen ion conduction film which stuck the porous carbon board by pressure on it was prepared further. A different catalyst was formed in membranous both sides, while another side was platinum using platinum/ruthenium.

[0082]

Moreover, the hot press of what kneaded platinum catalyst support carbon powder, polytetrafluoroethylene (PTFE: trade name; Teflon), and a Nafion solution to both sides of a perfluorocarbon sulfonic acid film (trade name; Nafion) with a thickness of 0.2mm was carried out with the gilding nickel screen as an electrolyte plate of a fuel cell, and the electrolyte plate which stuck the porous carbon board by pressure on it was prepared further.

[0083]

The above-mentioned plate **120** - a plate **124** -- the sequence of the plate **123** from a top, a plate **124**, a plate **120**, a plate **121**, and a plate **122** -- and the hole prepared in each plate -- the laminating was carried out so that a-e might form the path of one each, said electrolyte plate was put between the plate **123** (oxidizer pole) and the plate **124** (fuel electrode), and one unit was formed on both sides of said hydrogen ion conductive film between the plate **124** and the plate **120**. Under the present circumstances, the field in which the platinum / ruthenium catalyst of a hydrogen ion conductivity film were formed was made to adjoin a plate **120**, and the field in which only platinum was formed was made to adjoin a plate **124**, and carried out the laminating. Two steps of this unit were piled up, the upper part and the lower part were wired further, and the fuel cell system was formed.

[0084]

The schematic diagram of the fuel cell system applied to drawing 18 at this example is shown. **125** in drawing is an electrolyte plate and **126** is a hydrogen ion conductivity film. Moreover, the hole formed with each plate -- the arrow head showed the feed materials in the path formed from a-e, and the flow of \*\*\*\*\*.

[0085]

First, a hole -- while supplying hydrogen to the slot of a plate **124** (fuel electrode) through g -- the slot of a plate **121** (plate in which the combustion catalyst was formed) -- Hole f -- leading -- hydrogen and a hole -- the mixture of a methanol and water was supplied for air to the slot of a plate **122** (plate in which the reforming catalyst was formed), through Hole d through e. Moreover, the plate **123** (oxidizer pole) -- a hole -- air was supplied through e.

[0086]

In the plate **121** (plate in which the combustion catalyst was formed), combustion began from ordinary temperature and heat was generated. This also started the reforming reaction with the plate **122**. The hydrogen gas produced with the plate **122**, a carbon dioxide, a carbon monoxide, and unreacted methanol water were sent to the plate **120** through Hole h. Moreover, in the fuel cell section which consists of a plate **124**, a plate **123**, and an electrolyte plate **125**, the generation of electrical energy was started with the temperature rise. Supply of the hydrogen to the plate **124** (fuel electrode) by Hole g was suspended in the place where the temperature of actuation amounted to 150 degrees C, and the hydrogen currently supplied from the hole f to a plate **121** (plate in which the reforming catalyst was formed) was changed to the methanol. Even after suspending all hydrogen supplies, the generation of electrical energy took place succeedingly.

**[0087]**

The temperature of the above-mentioned fuel system was kept at 150 degrees C by adjusting the amount of methanols supplied to **121**. The exhaust gas containing a carbon dioxide, unreacted hydrogen, etc. which are produced with a plate **120** (plate in which the reforming catalyst was formed) was discharged through Hole **c** outside. The steam which produced the unreacted hydrogen produced from on the plate **124** (fuel electrode) with the plate **123** (oxidizer pole) discharged through Hole **b** outside was discharged through Hole **a** outside. The compact fuel cell system which carried out the laminating of a reforming machine and the fuel cell as explained in full detail above was able to be obtained.

### **Effect of the Invention**

**[0088]**

Without using equipment of the burner used for the conventional reforming machine, a reaction vessel, a coil, etc. according to the invention in this application, as explained in full detail above, heat required for a reforming reaction can be supplied, and a reforming machine can be miniaturized, and a reforming reaction can be made to cause efficiently. Moreover, the fuel cell system of the invention in this application can offer a compact generation-of-electrical-energy system by having united with the reforming machine.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-111838

(43)公開日 平成6年(1994)4月22日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	R	8821-4K		
C 0 1 B 3/38				
H 0 1 M 8/06	R			

審査請求 未請求 請求項の数5(全15頁)

(21)出願番号 特願平4-261415

(22)出願日 平成4年(1992)9月30日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 古屋 富明

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 白鳥 昌之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 清水 征三郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(74)代理人 弁理士 則近 憲佑

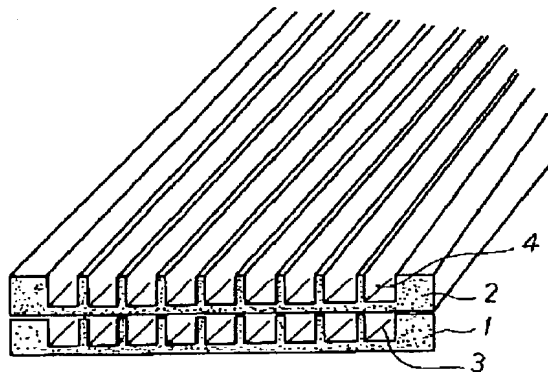
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質器、改質システム、及び燃料電池システム

(57)【要約】

【目的】 本発明は効率良く、燃料を水素ガスに変換し、かつ小型化が可能な改質器及び改質システムを提供することを目的とする。

【構成】 本発明の改質器は溝を有する複数の平板を積層して流体流路を形成しその一方の平板の溝の表面が改質触媒にて被覆され、他方の平板上の溝の表面が燃焼触媒にて被覆されており、触媒燃焼にて生じた熱で改質反応に必要な熱を供給するものである。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溝を有する複数の平板を積層して流体通路を形成し、その隣接する一方の平板の溝の表面に改質触媒が形成され、他方の平板の溝の表面に燃焼触媒が形成されていることを特徴とする改質器。

【請求項2】 燃料を触媒反応させて発熱する触媒反応層と、燃料改質を行う改質反応層とを積層した構造を有する改質器において、前記燃料の触媒反応層及び改質反応層への導入、及び触媒反応後の生成物及び改質反応後生成物の外部への排出を内部マニホールドにて行うことを特徴とする改質器。

【請求項3】 炭化水素基を有する化合物からなる燃料を水素に変換させる触媒を担持した多孔質体を備えた改質器において、触媒が多孔質体中に濃度傾斜を持って分布していることを特徴とする改質器。

【請求項4】 燃料を収納する燃料タンクと、燃料を改質反応させ水素を発生させる改質器と、燃料タンクから改質器への燃料を送る配管とを備えた改質器において、前記配管の少なくとも一部が形状記憶合金よりなることを特徴とする改質システム。

【請求項5】 平板が導電体より成る請求項1記載の改質器と、酸化剤極と燃料極と両電極間に挟持された電解質板とを積層したことを特徴とする燃料電池システム。

## 【発明の詳細な説明】

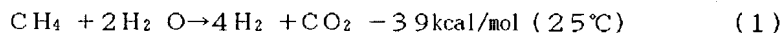
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池システム、及び燃料電池に水素を供給するために炭化水素基を有する化合物からなる燃料を水素に変換する改質器及び改質システムに関し、特に小型化に適した構造の燃料電池システム、改質器及び改質システムに関する。

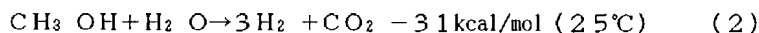
## 【0002】

【従来の技術】近年、ワープロ、パソコンをはじめとするOA機器や家庭用電化機器は、半導体技術の発達と共に小型化され、さらにポータブル化が要求されている。従来このような要求を満足するために、これらの機器の電源として、手軽な一次電池や二次電池が使用されている。しかし、一次電池や二次電池は、機能上使用時間に制限があり、このような電池を用いた機器では、当然使用時間が限定される。これらの電池を使用した場合、電池の放電が終了後、電池を交換して機器を動かすことはできるものの、従来の一次電池ではその重量に対して使用時間が短く、ポータブルな機器には不向きである。

また、二次電池では、放電が終ると充電できる半面、充\*



となり、また、メタノールを用いた場合、



となり、上記(1)、(2)に例示されるように、いずれも吸熱反応である。上記反応を効率よく生起させるには、通常メタンの場合で800℃以上、比較的低温で反応するメタノールを用いた場合でも、少なくとも150※50

\*電のために外部電源を必要とし使用場所が限定されるのみならず、充電時間が必要となり、機器の運転が中断されるという欠点がある。こりように、各種小型機器を長時間作動させるには、従来の一次電池や二次電池では、対応が難しく、より長時間の作動に向けた電源が要求されている。

【0003】上記の問題点の一つの解決策として、従来の一次電池や二次電池の代わりに燃料電池システムを用いることが挙げられる。燃料電池システムは、現在大型の発電プラントとして実用化されている。燃料電池システムにおいては燃料と酸化剤を燃料電池本体に供給することにより発電するもので、酸化剤として空気を使用し、更に燃料のみを外部から供給することにより、連続して発電できるという利点を有している。そのため燃料電池システムの小型化ができれば、各種小型機器の作動に極めて有効である。

【0004】さて、上記燃料電池システムにおいては、通常、炭化水素基を含む化合物及び水からなる燃料を燃料電池本体とは別に設けた改質機構によって水素ガスに改質し、その水素ガスを燃料電池本体に送り発電を行っている。上述の如く燃料電池システムを小型化し、機器に搭載するための発電システムとするためには、燃料電池本体のみならず、改質機構も小型化、及び高効率化する必要がある。

【0005】図19は周辺機器を含めた従来の改質機構の概略図である。改質槽本体101の槽壁には断熱材102が設けられている。改質槽本体101内に設置されている反応管は外管103及び内管104で構成されており、反応管の内部には、燃料の改質反応を行う改質触媒105が充填されている。改質触媒の材料としては、セラミックスに担持させたニッケル等が用いられている。バーナー106は、改質触媒が十分な改質活性を維持する温度に加熱するために設置されている。燃料である炭化水素及び水の混合物は、燃料タンク108からポンプ109により熱交換器107に供給される。熱交換器107では、バーナー106の燃焼排気ガスが持つ熱を用い炭化水素基を含む化合物及び水からなる燃料を加熱して気化させる。気化された燃料は改質槽本体101中の反応管に送られ、反応管にて水素に改質された後、燃料電池本体に供給される。一方、炭化水素基を含む化合物と水との混合物を改質して水素ガスを得る反応は、例えばメタンを用いた場合、

※℃以上の温度に燃料を加熱する必要がある。この加熱を行うために、上述した従来の改質機構においては、バーナー106の火炎を用いて加熱を行っている。しかしながら、燃料電池システムを機器に組み込んだり、携帯す

3

ることを考えると、バーナーの火炎を用いた加熱では火炎、火傷等の災害の危険性が生じる。

【0006】また、周辺機器へ影響や、安全面を考慮すると反応槽本体101内の熱が外部に漏れないよう断熱材などを設ける必要がある。しかし分厚い断熱材を用いていたのでは、改質機構の小型化には不向きである。

【0007】また、従来の改質機構における反応管などの配管にステンレス製などのチューブが用いられているが、チューブ自体の体積を必要とするばかりでなく、長さ方向への熱膨張による歪みを吸収するためのスペースを設ける等の工夫をする必要がある。また、粒状の触媒を反応管に詰めて使用する場合、ある程度管径を太くせねばならず、これも小型化の妨げとなる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上述べた如く、改質機構の小型化を考慮した場合、従来の改質機構では、改質反応に関与する熱の供給のために、バーナー、反応槽、反応管などの設備を必要とし、それ自体体積を必要とすると共に、安全面の点からも小型化は困難である。

【0009】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、上述したようなバーナー、反応槽、反応管などの付帯設備を用いることなく、改質反応に必要な熱を改質触媒に供給することにより、効率良く燃料の改質反応を起こさせ、かつ小型化に適した改質機構及びそれを用いた燃料電池システムを得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、溝を有する複数の平板を積層して流体通路を形成し、その隣接する一方の平板上の溝の表面が改質触媒が形成され、他方の平板の溝の表面が燃焼触媒が形成されていることを特徴とする改質器である。

【0011】以下、図1及び図2を用いて本発明の改質器の基本構造を示す。本発明の改質器においては、溝を有する平板(図1中では平板1及び平板2で示す。)を少なくとも2枚以上積層することによって、平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により流体流路3を形成し、また、平板2の溝を有する面と平板1の溝を有しない面により流体流路4を形成する。

【0012】図2に本願発明の改質器の部分断面図を示す。図2に示される平板1及び平板2は各々図1に示される平板1及び平板2に相当するものである。隣接した平板のうちの一つの平板1に形成された溝の表面は改質触媒6が形成されている。また、平板1に隣接した平板2に形成された溝の表面には燃焼触媒5が形成されている。各々の改質触媒6を形成した平板1と燃焼触媒5を形成した平板2は交互に積層されている。

【0013】上記のような構成の改質器において、図2に示される改質触媒6を形成した平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により形成される流体流路3には、炭化水素気を含む化合物と水の混合物からなる燃

4

料を供給し、改質反応によって水素を生成させる。また、燃焼触媒5を形成した平板2の溝を有する面と平板1の溝を有しない面により形成される流体流路4には、燃料と酸素含有気体を供給し、平板2の溝の表面にある燃焼触媒5によって触媒燃焼反応を起させる。なお、前記酸素含有気体は空気により代用してもよい。

【0014】ここで流体流路4において生起する触媒燃焼反応は、発熱反応であることが必要である。前記触媒燃焼反応により生じる熱は、平板1を介して平板1の溝を有する面に伝導され、平板1の溝の表面の改質触媒6において生じる前記改質反応に用いられる。すなわち、本願発明は、燃焼触媒を有する平板2と改質触媒を有する平板1とを積層させることにより、発熱反応である触媒燃焼反応と吸熱反応である改質反応とを隣り合った位置にて同時に生起させ、改質反応に必要な熱を触媒燃焼反応によって供給するものである。

【0015】それにより、バーナーによる火炎を用いることなく効率よく改質反応を生じさせることができ、またその構造は平板の積層体であるため、バーナーをはじめ反応槽、断熱材、反応管などの付帯設備が不要となり、小型の改質器を提供することができる。

【0016】また、改質反応を生起させる層と触媒反応を生起させる層と積層させる方法としては、本願発明の構成の他に、一枚の隔壁の一方の面を改質触媒層でコーティングして、他方の面を燃焼触媒層でコーティングしたエレメントを表裏交互に流路を形成して積層する方法、また、材料を押し出し成型することにより多数のハニカム状の流路を形成して隣接する流路に異なった触媒を担持させる方法が考えられるが、上記の構造での改質器の製造を考えた場合、本願発明の如く片面に一種の触媒を形成した平板を積層する方法に比して、各々の触媒層を形成する際の条件(焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気など)を各触媒の形成部位毎に変えることが難しく、そのため、実質的に有効な触媒層が形成できない。本発明の改質器においては1枚の平板に対し一種の触媒を形成するため、触媒毎に最適な形成条件が製造が行えるため、実用的である。

【0017】一方、本発明に係る溝を有する平板の材質は、セラミックス、金属、シリコンなどの半導体、高分子樹脂板等、特に制限されないが、熱伝導率が高い物質が好ましい。

【0018】溝を有する平板は、上記の材質の平板を機械的に、切削加工、目的溝を凸状に加工して金型で加圧成型して製造する方法が挙げられる。また、化学的加工などによって溝を形成することも可能である。また、エッチング技術、リソグラフィー技術などの微細加工技術を用い、平板の材料表面に感光性レジストを塗布し、目的の溝のマスクを用いて露光、及びエッチングして溝を形成することもできる。改質触媒及び燃焼触媒としては、公知の触媒を使用することができる。

【0019】改質触媒は、Pt、Ni、Cu、Zn、Al、Pd、Auなどを単体または合金として用いることができる。また、ZnO、FeO、Cr、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BeO、K<sub>2</sub>O、WO<sub>3</sub>なども用いることができる。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>OやCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>などの多元触媒が挙げられる。

【0020】また、燃焼触媒としては、Pt、Au、Agなどの貴金属等を単体または合金として用いることができる。更にCu、CuO、CuI<sub>2</sub>、Ag<sub>2</sub>O、Zn、Hg、Pd、PdCl<sub>2</sub>、Co、OsO、Fe、FeO、MoO<sub>3</sub>、Cr、V、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>3</sub>、TeO、Se、SeO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PbO、Pb、Sn、SnO、Ba、BaO、Ca、などが挙げられる。また、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ケイソウ土、ホブカライト(MnO<sub>2</sub>、CuO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AgO)やAg<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCu<sub>2</sub>O-SeOやV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-シリカゲルやFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの多元触媒も挙げられる。

【0021】これらの触媒は、平板に形成した溝の表面に多孔質体を形成し、多孔質体に島状あるいは粒状に分散して担持させることが、反応面積が増え触媒の利用率が向上するため、好ましい。

【0022】多孔質体を平板の溝の表面に形成させるには、種々の方法がある。例えば、平板の溝の表面にアルミナからなる多孔質体を形成する場合、溝表面を金属アルミニウムでコーティングした後、金属アルミニウムを酸素雰囲気中で加熱して酸化するかまたは、酸化剤を作用させて酸化させ、アルミナからなる多孔質体を形成することができる。また、平板自体の材質を酸化処理してもよい。例えば、シリコンからなる基板に溝を形成した後、マスキングして平板の表面を酸化処理すると、溝の表面にSiO<sub>2</sub>からなる多孔質体を形成することができる。

【0023】また多孔質体の材質は、上記のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の他に、さらにその他の方法で形成されるSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粘度鉱物、MgO、TiO<sub>2</sub>、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ケイソウ土、シリコンカーバイド、アラシウムなどが挙げられる。

【0024】また前記触媒は平板の溝の表面に種々の方法で形成させることができる。例えば、燃焼触媒または改質触媒をターゲットとし、溝を形成した平板にスパッタリングで上記触媒を形成する方法でもよい。スパッタリングにより触媒を形成することにより触媒を均一に平板の溝の表面に形成することができる。

【0025】この時スパッタリング時の条件として雰囲気ガスとして酸素あるいは水素をアルゴン等の不活性ガス中に0.3Vol%以上~3Vol%以下程度加えたものを用いることが好ましい。それにより不活性ガスのみの雰囲気ガスを用いた場合に比して触媒の活性を高めるこ

とができる。

【0026】また、多孔質体を形成した平板の溝の表面に触媒を担持させるには、スパッタリングで金属触媒を多孔質層に照射したり、触媒金属塩水溶液、あるいはコロイドを多孔質層に含浸後、乾燥、焼成する方法が挙げられる。また、多孔質体の原料成分と触媒成分とを混合スラリーとして平板にコーティングした後、乾燥焼成する方法でもよい。

【0027】平板の溝の表面に形成した多孔質体に触媒を担持させる場合、図3に示される通り、触媒粒子の濃度を傾斜分布させてもよい。図3は触媒を担持した多孔体の部分断面図である。図3において触媒担持体12は平板の溝の表面に形成した多孔体を示し、11は触媒粒子を示す。触媒粒子の濃度は燃料の通路の側が最大となるよう形成することが好ましい。

【0028】上述の如くの触媒を傾斜濃度を有するように分布させた多孔体は、本願発明の如くの改質器だけでなく、一板の隔壁の一方の面に改質触媒を有し、他方の面を燃焼触媒を有するエレメントを表裏交互に流路を形成して積層するタイプの改質器にも用いることができる。

【0029】図4は改質器の構成を示す部分断面図である。図4に示されるように、触媒担持体12は多孔体であり、かつ一方の面は燃焼触媒粒子13が表面の方が高い濃度を持つように傾斜分布して担持されている。また別の面は改質触媒粒子14が同様に表面の方が高い濃度を有するよう傾斜分布して形成されている。改質器の構成としては上述の如くの触媒担持体が同種の触媒面が向き合い、かつ流体流路15、16となる空間を持つよう積層する。燃焼触媒粒子13の分布を有する部分と、改質触媒粒子14の分布を持つ部分の境界には、各々の流路に供給される燃料及び生成物が混合せず、かつ、熱の伝導を妨げない熱伝導性の分離体17を設けておくことが好ましい。また各触媒担持体12の表面または内部に燃料及び生成物の流路15を設けることができる。(図5)

また濃度傾斜を持つ担持体の内部に燃料及び生成物の通路16を設け該通路の径が傾斜変化を持つ担持体を積層して構成することもできる。(図6)

担持した触媒の濃度傾斜を持つ触媒担持体の成形方法には次の方法が挙げられる。ここで、AまたはBを触媒または担持材とする。

#### 1) 溶浸法

【0030】多孔体Aの空隙に他のBを溶融、滲透させて埋める方法である。多孔体Aよりも融点の低いBを用いて、多孔体とのぬれがよければ毛細管現象で空隙に滲透する。AとBの圧粉体を組み合わせて、焼結接合を兼ねて溶浸することも可能である。また熱処理が必要である。Aの空隙の変化またはAとBとの混合比を変えて圧粉体の使用によりAまたはBの濃度傾斜ができた担持体

となる。

#### 2) 粉末圧延法

【0031】粉末Aを圧延ロールで直接連続的に圧粉板にし、引き続き焼結して多孔質焼結板とし、さらに熱間圧延によって真密度の圧延板とする。この工程のいずれかで、粉末Bを供給し、さらに同じ工程を粉末Bの量を変えて繰り返すことによりAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

#### 3) 容射成形法

【0032】AとBの溶湯を窒素ガスで噴霧し、冷却コレクタとして丸棒を回転移動させながら容射堆積して成形する方法で、AとBの噴霧量を変えて繰り返し容射堆積して剥がせばAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

#### 4) その他の方法

AとBとの混合比を変えた圧粉体の層を作り焼結鍛造法、熱間等方圧成形法、擬熱間等方圧成形法などでAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

【0033】上述の如くの触媒を傾斜濃度を有するように分布させた多孔体を用いた改質器は、燃料の浸透の多い多孔体の表面層にて最も活性に反応が起し、また燃料の浸透の少ない多孔体の内部においても反応は起し、かつ不完全な反応は起こり難い。したがって供給された燃料は、最大限に反応に用いられ、また燃料の不完全な反応に伴うカーボンや一酸化炭素の発生による触媒汚染あるいは、触媒毒となる物質の生成を最小に抑えることができる。また、多孔体の内部でも反応が起するため、改質反応と触媒燃焼部における熱交換において、熱損失が抑えられる。したがって改質器の効率が向上する。

【0034】さて一方、前述した図1に示される如くの改質触媒を形成した平板と燃焼触媒を形成した平板とを積層した構成の改質器においては、改質触媒6を形成した平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により形成される流体流路3には、炭化水素と水の混合物を供給し、燃焼触媒5を形成した平板2の溝を有する面と平板1の溝を有しない面により形成される流体流路4には、燃料と酸素の混合物を供給する必要がある。また、流体流路3下流には生成物である水素及び二酸化炭素及び一酸化炭素が生じ、また、流体流路4には二酸化炭素及び水などの生成物が生じるためこれらの生成物を別々に排出する必要がある。このような積層体の層間に異なった2種以上の流体を供給及び、排出する際には、内部マニホールドを用いることが好ましい。それにより、流体の供給管、排出管が簡素化される。図7は本発明の改質器の一部を示す斜視図である。図7において平板20は流体流路21を形成する溝を有しており、また溝の表面には、燃焼触媒（図示せず。）が形成されている。また、平板22も同様に流体流路23を形成する溝を有しており、また溝の表面には、改質触媒（図示せず。）

が形成されており、平板20と平板22は交互に積層されている。（下方の平板20及び平板22を以下、各々平板20a、20b…、平板22a、22b…とする。）平板20において流体流路21から矢印24の方向に流出してくる流体（この場合、水素ガス）は、流路と連結して平板に開いている孔25を出て行き、隣接する平板23の同一位置に設けられた孔26を経由し、さらに下方に積層された平板20と同構成の平板20aに設けられた孔25において平板20aにおける流体流路からの流体と合流する。以下平板25bにおいても同様に合流を繰り返し、各平板上の流体流路からの流体は積層構造物の最下部にて排出される。

【0035】一方、流体の供給については平板22を例にとり説明する。流体の供給は、排出の場合と逆に、平板22の流体流路23の上流に流体流路に連結して設けられている孔27から行われ、隣接した平板22に設けられた孔28を介してさらに上方に送られる。

【0036】このように、流体流路と連結している孔と連結していない孔とを各平板の両端の同位置に備えることによって、改質反応と燃焼反応の各々の系統に供給配管と排出配管とをそれぞれ1本ずつ接続するだけでよく、配管が簡素化される。

【0037】また、本願発明の如くの内部マニホールドを用いた場合、孔25及び孔26、孔27及び孔28の設ける位置によって流体流路21、23が平行または直交とすることができる。特に流体流路21及び23とを平行流とし、かつ触媒燃焼の燃料の供給方向と、改質燃料とを同方向に流すよう平板に設ける孔及び各々の燃料供給方向を調整することにより、平板上の温度の分布が均一化し、さらに効率よく改質反応が進むものである。

【0038】本願発明の如く、触媒燃焼による発熱反応を起こす層（触媒燃焼層）及び改質反応による吸熱発熱を起こす層（改質層）を積層した改質器においては、改質器全体が改質層にて改質反応が効率よく起こるに足る目的温度まで上昇したならば、燃料を間欠的に供給するかあるいは調節して温度を一定に保つことが好ましい。それにより触媒燃焼層に供給される燃料のむだがなく、また、温度の上昇しすぎによる危険も防止できる。燃料タンクから改質器の触媒燃焼層または改質反応層へ燃料を送る方法としては、燃料タンクと改質器をつなぐパイプに設けたバルブ及び燃料供給量を調節するためのバルブ調節器を用い何らかの方法で制御し、必要量の燃料を供給する方法がある。特に微細加工技術によるマイクロポンプを用いると小型化が可能となる。

【0039】また、燃料タンクを均一加圧状態とし、燃料タンクと改質器をつなぐパイプの一部を形状記憶合金で形成し、温度変化により該合金製パイプを変形させ、燃料の供給量を調整することも可能である。以下具体的に説明する。

【0040】図8に形状記憶合金からなる配管を用いた

改質システムの一例を示す概念図を示す。燃料タンク41から本発明の改質器42へ燃料供給を行う配管の一部(図中43及び44)が形状記憶合金で形成されている。図において43は改質燃料供給用の形状記憶合金配管であり、44は触媒燃焼燃料供給用の形状記憶合金配管である。改質器42は触媒燃焼層と改質層とが積層されており、各層への燃料供給は内部マニホールドにより各々1カ所から行なえるようになっている。このような2つの改質器は、形状記憶合金配管43及び44を挟んで積層されている。形状記憶合金配管43、44は改質器42の燃料供給孔に接続されている。触媒燃焼燃料供給用配管44は温度が低いと開いており温度が高くなると閉じるようになっている。

【0041】また、改質燃料供給用配管43は温度が低いと閉じており、温度が高くなると開くようになっている。形状記憶合金配管43及び44の開閉は具体的には配管がある一定の温度に達すると絞りこみ、折り畳み、潰れる等の形状の変化が生じ、配管を閉じ、その逆の形状変化が起こることにより配管が開く。形状記憶合金配管43及び44は改質器42に積層されることにより改質器42の温度の変化に対応し配管の開閉を行い供給する燃料の量を調節するものである。

【0042】運転開始直後は改質器42の温度は低いため、触媒燃焼燃料供給用配管44は、開き改質器42内の触媒燃焼層に燃料が供給される。該層にて触媒燃焼が生じ改質器42の温度が上昇し、改質燃料供給用配管43が開き、改質器42の改質層に燃料が供給される。また前記触媒層に過剰に燃料が供給され改質器42の温度が上昇しすぎると、配管44は閉じ燃料供給は減少する。以上のように配管43及び44は改質器42の温度の変化に応じ燃料の供給量を調節し、改質器の温度を及び改質量を一定に保つと共に、燃料の供給のむだを省く。

【0043】また、形状記憶合金を用いた燃料供給配管は、改質器と燃料電池とを組み合わせた燃料電池システムに適用した際に、燃料電池に供給された水素量に応じて、改質器への燃料供給量を調節する機能を持たせることも可能である。以下に具体的に説明する。

【0044】図9は形状記憶合金からなる燃料供給配管を適用した燃料電池システムを示す。図9において41は燃料タンク、42は改質器、45は燃料電池である。燃料タンクから改質器へ燃料を供給する配管の一部は形状記憶合金からなる配管46となっている。配管46の周囲はヒータ47が設置され、配管46を加熱できるようになっている。配管46はヒータ47が作動しないと管が開いた状態であり、また、ヒータ47が作動すると管が閉じた状態となるような配管を用いている。また改質器42で生じた水素は配管48により燃料電池に供給される。燃料電池45の水素供給孔には圧力センサが設置されている。圧力センサ49は燃料電池の水素供給量

に応じて、配管46の周囲にあるヒータ47を作動させるよう設定されている。このような燃料電池システムにおいて、例えば改質器42から燃料電池の容量よりも過剰に水素が供給された場合、水素供給孔の水素圧力が上がるため、圧力センサ49が作動し、ヒータ47が作動する。それに伴ない配管46が閉じ改質器への燃料の供給が停止される。また、水素の供給が少くなり、水素供給孔の水素圧力が下がった場合、ヒータ47の作動が止り、配管46が開き、改質器42に燃料が供給される。

【0045】上記の燃料電池システムにおいては、圧力ヒータの作動圧、ヒータ47の温度設定は燃料電池システムの運転状況により適宜選定すればよい。また圧力センサのかわりに温度センサを用いてもよい。

【0046】このように形状記憶合金を配管に用いることにより、燃料調整用のバルブ調整用器材を使用することなく、小型軽量の改質システムまたは燃料電池システムが得られる。また、燃料のむだを省き効率的に運転させることができる。

【0047】一方本願発明の構造の改質器は、平板の積層体から構成されるため、燃料電池のスタック(少なくとも燃料極、酸化剤極、及び両電極に挟持された電解質板)と共に積層することができ、改質器と燃料電池が一体となった燃料電池システムを提供できる。それによりコンパクトな発電装置を得ることができる。

【0048】図10に本願発明の改質器と燃料電池スタックの積層体からなる燃料電池システムの概略図を示す。図10において30は、平板に燃焼触媒、または改質触媒を形成した平板を積層した本願発明の改質器である。また、31は電解質板、32は燃料極、33は酸化剤極である。燃料極32及び酸化剤極33にはそれぞれ水素ガス及び、酸化剤ガスの流路34、35が設けられている。

【0049】改質器30の改質触媒を有する流路には、メタノール等の炭化水素基を有する化合物及び水蒸気の混合物からなる燃料が供給される。生成物の水素ガスは別系統の流路を通して燃料電池の燃料極32に供給される。また、改質触媒を有する流路を燃料極に隣接して構成し該流路にて生ずる水素が直接隣接した燃料極の酸化酸ガス流路に供給されるよう構成すれば、配管が簡略化される。この場合、燃料極と改質触媒を形成した平板との間に水素ガス選択性透過膜37を設けておくことと純粋な水素のみが燃料極に供給され好ましい。また、改質器30の燃焼触媒を有する流路には、燃料と燃焼用の空気として外部から空気を取り入れるかあるいは燃料電池の空気極33からの廃ガスまたはそれらを混合して供給する。該流路に供給する燃焼用の燃料としては外部から炭化水素類あるいは燃料極からの廃ガス(未反応の水素)を供給する。

【0050】本願発明の改質器は、燃焼触媒を形成した平板において、発熱反応が生じその熱が改質触媒を形成

## 11

した平板における吸熱反応に用いられる。また、燃料電池においては、発電時には熱が発生するが、起動時には作動温度まで加熱したり、発電時に適正な温度まで加熱するためにも利用できる。

【0051】燃料電池と本願発明の改質器を積層することにより、コンパクト化を図れるのみならず、各々で発生する熱を相互に利用することが容易となり熱の利用効率を向上させることができる。

【0052】図10においては、燃料電池のスタックが一つの例について記載したが、さらに複数の燃料電池及び改質器を交互に積層してもよい。燃料電池スタックを複数個直列に積層したものと改質器を積層してもよい。

【0053】また、改質器を形成する平板を電気導電性を有する材料で形成し、燃料電池スタックと積層することにより、改質器の積層された平板を介して燃料電池のスタックが電気的に直列に接続される。そのため、改質器を介して積層された燃料電池のスタック間の配線が不要となり、全体の積層構造の両端にシステム全体の電力を取り出すことが可能となる。

【0054】本発明では、積層する燃料電池の種類を限定するものではなく、炭化水素を改質した燃料を用いる燃料電池であればよい。例えば、固体高分子電解質膜（例えば商品名Nafion Du Pont社製）、水素イオン伝導体（例えばヒドロニウムあるいはアンモニウムβアルミナもしくはβガリア、三酸化セリウムストロンチウムの焼結体）を電解質に用いた燃料電池、酸素イオン伝導体（例えば、安定化ジルコニア）を電解質に用いた燃料電池などが挙げられる。

【0055】また図10において、電気導電性を有する材料からなる平板を用いた改質器と燃料電池の積層体を形成する場合、改質器の改質触媒を有する流体流路を流体流路36とし、流体流路36と燃料電池燃料極の水素ガス流路34との間に、両面が触媒活性と電気伝導性を有する水素イオン（プロトン）伝導膜37を備えることによって、改質触媒層で改質された流体中から選択的に水素を燃料電池燃料極の流体中に移動させて燃料電池燃料極で反応させることが可能である。改質触媒を有する流体流路36では炭化水素基を含む化合物が改質されて水素、一酸化炭素、二酸化炭素が生成するが、流体中には未反応の炭化水素類や水も残留している。この流体と燃料電池燃料極の流体の間に両面が触媒活性と電気伝導性を有する水素イオン（プロトン）伝導膜37を設置すると、改質触媒を有する流路36に接する膜の表面を陽極とし、燃料電池燃料極の流路34に接する側の膜の表面を陰極として電位差を生じる。この時、膜の陽極と陰極では以下の反応が起こる。

陽極；  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

陰極；  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

## 12

【0056】この反応によって、改質触媒層の流路の流体中の水素と一酸化炭素の分圧が低下し、改質反応の進行が促進される。また、燃料電池燃料極の流路36に接する側の膜の表面では水素のみが生成して、高純度な水素が燃料電池燃料極で発電のために使用される。膜の両側の電位差は、電気的・構造的に積層されている燃料電池から生じる電力の一部を消費して生じさせるため、外部からの電力供給は不要である。また、改質器が電気導電性を有するため、燃料電池スタックとの電気的な積層が可能であり、電気配線が不要である。本発明によれば、改質反応と燃料電池の電極反応が促進されるため、炭化水素の利用効率向上と装置のコンパクト化が図れる。さらに、本発明においては燃料電池スタックの各々に電気的に並列にコンデンサーや2次電池を接続することによって、システムの起動時など燃料電池電極での発電が不十分の時でも外部への電力供給が可能である。また、コンデンサーや2次電池は改質器の流路から水素イオン導伝性膜を介して水素を燃料電池燃料極に供給する場合の起動時の電力源にもなり、システムの起動が容易になる。

【0057】

【実施例】以下実施例により本発明の改質器を説明する。

（実施例1）

【0058】0.1mm厚さのニッケル板に感光レジストを塗布し、0.15mm間隔で0.3mmピッチで露光現像後エッチングし、幅0.18mmで深さ0.6mmでピッチ0.3mmの溝を形成したニッケル製の平板を複数枚作成した。

【0059】得られた平板にマスキングした後、白金をターゲットとし、圧力 $10^{-3}$ Torr、酸素1%を含有したアルゴン雰囲気中で10秒間スパッタし、平板の溝の表面に平均厚さ0.5μmの島状の燃焼触媒を形成した。同様の方法で燃焼触媒を形成した平板（以下平板2とする）を10枚作成した。他方上記の方法と同様な方法にてエッチングしたニッケル製の平板にマスキングした後、銅と亜鉛の合金をターゲットとし、圧力 $10^{-3}$ Torr、水素1%のアルゴン雰囲気中で10秒間スパッタし、平板の溝の表面に平均厚さ0.5μmの島状の改質触媒を形成した。同様の方法で改質触媒を形成した平板（以下平板1とする。）を10枚作成した。上記方法で得られた平板1と平板2とを、図1に示されるように順次交互に積層し、外装をガラス綿、及びアルミニウム箔で巻き付け、改質器を得た。

【0060】次に、以上のようにして得られた改質器について、運転を行なった。溝の表面に燃焼触媒を有する流体流路4に、メタノールと空気とを混合燃料を流したところ、流体流路4内の温度が200℃程度に上がったため、流体流路3にメタノールと水とを1:1に混合した燃料を流した。その結果メタノールと水が気化し、さ

13

らに水素が変換された。メタノールの水素への変換率は60%~70%であった。

(実施例2)

【0061】溝を形成した平板に、改質触媒及び燃焼触媒を形成する際のスパッタリング時のガス雰囲気、圧力 $1.0^{-3}$ Torr、酸素1%を含有したアルゴン雰囲気である以外は、実施例1と同様な方法で改質器を得た。

【0062】得られた改質器について実際に運転を行った。溝の表面に燃焼触媒を有する流体流路4に、メタノールと空気との混合燃料を流したところ、実施例1の場合に比して5倍の体積の燃料を流した時点で流体流路4の温度が200℃程度に上った。次に、流体流路3にメタノールと水とを1:1に混合した燃料を流した。その結果メタノールと水が気化し、さらに水素に変換された。メタノールの水素への変換率は15%~25%であった。

(実施例3)

【0063】本実施例においては、改質器に内部マニホールドを設け改質触媒を有する流体流路への燃料供給・生成物排出方向と、燃焼触媒を有する流体流路への燃料供給・生成物排出の方向とが直交した場合の実施例を示す。

【0064】まずシリコンウェーハ((100)面、500μm厚)を熱酸化することにより、表面にSiO<sub>2</sub>を形成し、リソグラフィ技術を用いて所定のパターンを転写した後、フッ化水素酸でSiO<sub>2</sub>の選択除去を行った。次に、エチレンジアミン系の水溶液を用いた異方性エッチングを行うことにより、ウェーハの表面に図11の如く台形状の溝52を形成した。この時、溝の深さは約100μmとし、ピッチは約1mmとした。溝の両端は各々の溝を通過した流体が混合するように深溝53、54を形成してあり、一方は下方からの流路との接続のために開放とし、他方は上部との接続のために上部のみを開放とした。また、本ウェーハを燃料ガス用及び加熱流体用に交互に積層した時の一方の流体の経路接続用に、開放した溝55を形成した。各エッチング工程終了後、ダイシングにより全体のシリコン基板51形状を図11の如くとした。

【0065】前記の如く流体経路を形成したシリコン基板51にスパッタ法等により、経路内に燃焼触媒層を形成した。また別途シリコン基板51と同様な方法で図12に示すような形状のシリコン基板56~60を製造した。シリコン基板56、58には燃焼触媒を形成し、シリコン基板57には改質触媒を形成した。図12の如く改質反応用基板57及び触媒燃焼用基板56が直交するように各ウェーハを直接接合法により接着し積層した。直接接合することにより、例えば基板56と57との接着により、基板56の表面に形成した溝は基板57の底面により各々1本の流路となる。

【0066】改質反応用基板57の上下が媒燃焼用基板

14

56及び58となる構造とすることにより、燃料ガスの改質部を均一に加熱することができる。また、積層構造の最下部及び最上部には各流体の配管用に燃料ガス入口62、改質後の水素含有ガス出口64及び加熱用ガス入口61、出口63を図14の如く形成した。

【0067】本発明に係わる改質器の断面図を図13に示した。前記の如く積層した基板を、シリコンをエッチングすることにより作製した固定治具65、66で改質装置内に固定した。固定治具には燃料ガス及び加熱流体用の微小な貫通孔を形成してあり、低融点ガラス等で配管と接続した。

【0068】また、燃料供給タンクから改質装置への経路には、微細加工技術により作製したマイクロポンプ72、73を設置した。このマイクロポンプはシリコンとバイレックスガラスを陽極接合により作製される。シリコンのエッチングにより流体の流路を形成し、またバイレックスガラスにはエッチングによりダイヤフラムを形成してあり、ダイヤフラムの上部にピエゾアクチュエータが取付けられている。このアクチュエータに電圧を印加することにより、ダイヤフラムが上下することにより流体を所定量流すことが可能となる。

(実施例4) また、担持した触媒が傾斜濃度分布を有する多孔体を用いた改質器の実施例を示す。

【0069】酸化アルミニウム(融点2050℃)粉体33gを開口径1mmのホッパーにいれて自然落下させ、ニッケル金属粉(融点1455℃)10gを開口径0.1mmのホッパーにいれて秒速50mmで往復運転している2500℃に加熱したタングステン(融点3370℃)板の上に均一に落下させる。粉体の落下点の両サイドに2500℃に加熱したタングステン(融点3370℃)ロールを加重10kgから秒速100gで減圧しながら厚さ2mmのニッケル担持酸化アルミニウム圧延体を成形する。同様にしてニッケル金属粉のかわりに白金(融点1773℃)を用いて白金担持酸化アルミニウム圧延体を成形する。それら圧延体をタングステン板から剥し、銅(融点1083℃)の溶湯中にタングステン板から剥した圧延体の面を側面まで浸漬し溶浸した後取りだし、一對の両端の側面をそれぞれ切り落としその切り落とし面が交叉するように銅でぬれた面を重ね熱圧着し結着した。

【0070】この成形板をニッケル担持酸化アルミニウム圧延体面はニッケル担持酸化アルミニウム圧延体面に、白金担持酸化アルミニウム圧延体面は白金担持酸化アルミニウム圧延体面に切り口をそろえて6枚積層して改質器を組み立てた。

【0071】貫通路を持つ白金担持酸化アルミニウム多孔質圧延体の切り落とし面からメタノール蒸気と過剰の空気を2気圧で流動させ、一方貫通路を持つニッケル担持酸化アルミニウム多孔質圧延体の切り落とし面からメタノール蒸気と等モルの水蒸気を2気圧で流動させる。



## 15

そしてリホーマーの一部を150℃以上に上げてメタノールと酸素を着火したところ、100時間以上水素発生濃度の変化は見られなかった。

(実施例5)

【0072】本実施例においては、本願発明の改質器において、燃料タンクから改質器へ燃料供給する配管に形状記憶合金からなる配管を適用した場合の燃料電池システムについて説明する。

【0073】図14のように表裏面に半田鍍金した厚さ0.2mm、大きさ100×300mmの薄いニッケルにあらかじめ補給孔92、排気孔93、通気口94として径5mmの穴4つ開けた。さらに、表面をエッチングしてピッチ1mm、長さ70mm、幅0.5mm、深さ0.1mm細溝89、燃料補給溝90及び排気溝91として幅10mm、深さ0.1mmを作成した。改質用、燃焼用それぞれ3枚ずつ作成した。このように作成した基板表面の細溝部の凹凸及び各溝を除いた部分にカバーを付け燃焼用には酸化触媒を改質用には改質触媒をそれぞれスパッタで薄く付けた。これらを交互に積層し230℃でプレスし積層し改質器とした。上記の方法で得られた改質器を用い、図15のように燃料電池システムを作成した。

【0074】41は燃料タンク42は上記改質器、45は燃料電池である。配管系は均一に加圧できるようにした燃料タンク41から改質器42に燃料を供給する配管の一部に形状記憶合金配管46が用いられている。この形状記憶合金配管46にヒータ47が巻かれている。形状記憶合金配管46は常温では閉じており、ヒータ47を加熱することにより開く。形状記憶合金配管46は二股に分かれた配管80に繋がる。配管80の一方を燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44に繋がり、燃料補給孔部に繋がっている。燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44は、常温では開いており、温度が目的温度になると閉じる。燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44と燃料補給孔92の間に空気供給配管81がある。配管80の地方に改質燃料供給用形状記憶合金配管43が繋がり改質の燃料補給孔92に繋がっている。改質燃料供給用形状記憶合金配管43は、常温では閉じており温度が高くなると開く。改質部で改質され生じた水素ガスは燃料電池本体45に供給させる。燃料電池には圧力センサ48が取り付けられ、改質ガスの圧力が目的圧力以上になるとヒータ47が切れ、燃料調整用形状記憶合金配管46が閉じる。圧力が下がるとヒータ47が入り、再び燃料調整用形状記憶合金配管46が開く。

【0075】積層された改質器42と配管の関係は燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44と改質燃料供給用形状記憶合金配管43を中心にし積層された改質器42が2つ積層されており、改質器の温度変化により配管18及び19の形状が変化する。また、このようにした外側は断熱材82を巻き、熱効率を高める。

## 16

【0076】メチルアルコールと水をモル比で1:1に配合した燃料を作成した装置に取り付けた。運転始めに電気を供給しヒータ47を加熱し燃料供給形状記憶合金配管46を開け、燃料を供給する。加熱用と改質用に二股配管80で分けられ、常温で開いている燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44を通り、空気供給配管81から空気を補給し、燃料と混ぜて燃焼部に送られ触媒により触媒燃焼し発熱した。

【0077】その熱により形状記憶合金が加熱され温度が120℃を越えた時点で閉じていた改質燃料供給用形状記憶合金配管43が開き改質部に燃料が供給された。140℃を越えると、燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44が閉じ温度上昇が停止した。改質し発生した水素は燃料電池本体45に送られ発電が始った。改質された水素により水素の電池内の圧力が2.1kg/cm<sup>2</sup>を越えるとヒータ47が切れて燃料供給形状記憶合金配管46が閉じ燃料の供給が停止された。圧力が1.8kg/cm<sup>2</sup>以下になると、再びヒータ47が加熱され燃料供給用形状記憶合金配管15燃料が開き供給された。温度が120℃から140℃に、改質された水素圧力は2.1kg/cm<sup>2</sup>から1.8kg/cm<sup>2</sup>に保たれ連続的に燃料電池の運転ができた。

(実施例6)本実施例においては、本発明の改質器と燃料電池スタックとを積層した燃料電池システムについて説明する。

【0078】図16に本実施例の燃料電池システムにおける炭化水素燃料の改質部を形成する平板の平面図を示す。改質部は図16に示される円形の平板120、121、122から構成されている。図16は平板を上部より見た図である。平板120、121、122には各々流体の流路となる溝及び孔a~hが形成されている。平板120、121、122は各々アルミニウムよりなり厚み2mm、直径100mmである。平板120及び122の溝の表面には、改質触媒が形成されており、また平板121の溝の表面には燃焼触媒が形成されている。各々の平板への触媒の形成は以下に示す方法にて行った。

【0079】まず平板120及び122は図16に示されるように溝及び孔を形成した後、溝の表面を苛性ソーダ水溶液に浸せきして表面のアルミニウムの一部を溶出させた後、過酸化水素水溶液で表面のアルミニウム層を酸化し、水洗、乾燥して多孔質のアルミナ層を形成させた。この多孔質アルミナ層を硝酸銅と硝酸亜鉛の水溶液に含浸して乾燥・焼成した後、水素気流中で還元処理して改質触媒を担持させた。また、平板121は上記平板120及び122と同様にして多孔質のアルミナ層を形成した後、同様な多孔質アルミナ層に硝酸パラジウム水溶液を含浸して乾燥・焼成して燃焼触媒を担持させた。一方、図17には本実施例の燃料電池システムにおける燃料電池部の燃料極及び酸化剤極を構成する平板の平面



図を示す。

【0080】平板123は酸化剤極、平板124は燃料極である。平板123、124は平板120～122と同サイズ、同素材であり、図17の如くに溝及び孔a～hが形成されている。

【0081】一方、厚さ0.2mmのパーフルオロカーボンスルホン酸膜（商品名；Nafion）の両面に触媒担持カーボン粉末とポリテトラフルオロエチレン（PTFE：商品名；テフロン）とNafion溶液とを混練したものを金めっきニッケルスクリーンと共にホットプレスし、さらに、その上に多孔カーボン板を圧着した水素イオン伝導膜を用意した。膜の両面には異なった触媒が形成されており一方は白金／ルテニウムを用い、もう一方は白金であった。

【0082】また、燃料電池の電解質板として、厚さ0.2mmのパーフルオロカーボンスルホン酸膜（商品名；Nafion）の両面に白金触媒担持カーボン粉末とポリテトラフルオロエチレン（PTFE：商品名；テフロン）とNafion溶液とを混練したものを金めっきニッケルスクリーンと共にホットプレスし、さらに、その上に多孔カーボン板を圧着した電解質板を用意した。

【0083】上記平板120～平板124を上から平板123、平板124、平板120、平板121、平板122の順番でかつ、各々の平板に設けた孔a～eが各々1本の通路を形成するように積層し、平板123（酸化剤極）と平板124（燃料極）との間に前記電解質板を挟み込み、平板124と平板120の間に前記水素イオン導電性膜を挟み1つのユニットを形成した。この際、水素イオン導電性膜の白金／ルテニウム触媒が形成された面は、平板120と隣接させ、白金のみが形成された面は平板124と隣接させて積層した。このユニットを二段重ね、さらに上部と下部に配線を行い燃料電池システムを形成した。

【0084】図18に本実施例に係る燃料電池システムの概略図を示す。図中125は電解質板、126は水素イオン伝導性膜である。また各平板により形成した孔a～eより形成される通路における供給物質及び排物質の流れを矢印にて示した。

【0085】まず、孔gを通じて平板124（燃料極）の溝に水素を供給すると共に、平板121（燃焼触媒を形成した平板）の溝に孔fを通じて水素及び孔eを通じて空気を、平板122（改質触媒を形成した平板）の溝に孔dを通じてメタノールと水の混合物を供給した。また平板123（酸化剤極）にも孔eを通じて空気を供給した。

【0086】平板121（燃焼触媒を形成した平板）では常温から燃焼が開始して熱を発生した。それにより平板122で改質反応も開始した。平板122で生じた水素ガス、二酸化炭素、一酸化炭素、未反応のメタノール

水は孔hを通じて平板120へ送られた。また平板124、平板123及び電解質板125からなる燃料電池部では温度上昇と共に発電を開始した。作動の温度が150℃に達したところで孔gによる平板124（燃料極）への水素の供給を停止し、平板121（改質触媒を形成した平板）への孔fから供給していた水素をメタノールに切り替えた。水素供給を全て停止した後も引き続き発電が起こった。

【0087】上記燃料システムの温度は121に供給するメタノール量を調整することにより150℃に保った。平板120（改質触媒を形成した平板）にて生じる二酸化炭素及び未反応の水素等を含む排ガスは孔cを通じて外部へ排出された。平板124（燃料極）上から生じた未反応の水素は孔bを通じて外部へ排出された平板123（酸化剤極）にて生じた水蒸気は、孔aを通じて外部へ排出された。以上詳述した如く改質器と燃料電池を積層したコンパクトな燃料電池システムを得ることができた。

【0088】

【発明の効果】以上詳述した如く本願発明によれば、従来の改質器に用いられていたバーナ、反応槽、反応管等の設備を用いることなく、改質反応に必要な熱を供給でき、改質器を小型化でき、また、効率良く改質反応を起こさせることができる。また、本願発明の燃料電池システムは、改質器と一体化したことによりコンパクトな発電システムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本願発明の改質器の構成図。

【図2】 本願発明の改質器の部分断面図。

【図3】 触媒を担持した部分断面図。

【図4】 本願発明の改質器の構成図。

【図5】 触媒担持体の断面図。

【図6】 触媒担持体の断面図。

【図7】 本発明の改質器の一部分を示す斜視図。

【図8】 形状記憶合金からなる配管を用いた改質システムの概略図。

【図9】 形状記憶合金からなる配管を用いた燃料電池システムの概略図。

【図10】 本願発明の改質器と燃料電池スタックを体積した燃料電池システムの概略図。

【図11】 シリコンウェーハの斜視図。

【図12】 実施例3に係る改質器の部分斜視図。

【図13】 実施例3に係る改質器の断面図。

【図14】 実施例5に係る平板の構成図。

【図15】 実施例5に係る燃料電池システムの概略図。

【図16】 実施例6に係る燃料電池システムの改質部を構成する平板の平面図。

【図17】 実施例7に係る燃料電池システムの燃料電池部を構成する平板の平面図。

19

【図18】 実施例7に係る燃料電池システムの概略図。

【図19】 従来の改質器の概略図。

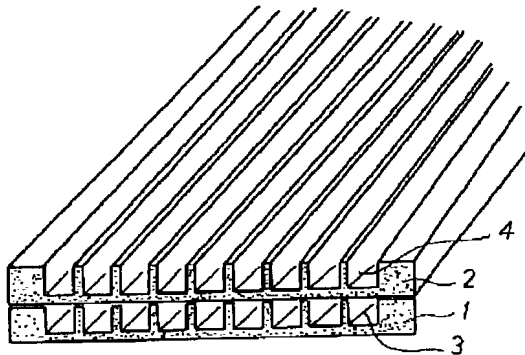
【符号の説明】

1, 2, 20, 22…平板 3, 4, 15, 16, 21, 23, 36…流体流路  
5…燃焼触媒 6…改質触媒 11…触媒粒子 12…多孔体 13…燃焼触媒粒子 14…改質触媒粒子 17…分離体 24…流体の流れる方向を示す矢印 25, 26, 27, 28…孔 30, 42…改質器 31, 25…電解質板  
32…燃料極 33…酸化剤極 34, 35…ガス流路 37…水素ガス選択性透過膜、水素イオン伝導膜 41…燃料タンク 43…改質燃料供給用の形状記憶合金配管 44…触媒燃焼燃料供給用の形状記憶合金配管 45…燃料電池 46…形状記憶合金からなる配管 47…ヒータ 48, 80…配管 49…圧力センサ 51…シリコン基

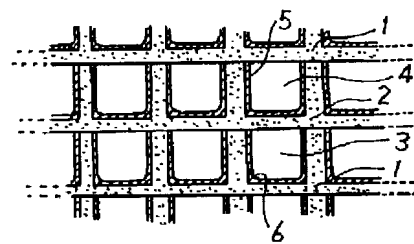
20

板 52, 55…溝 53, 54…深溝  
56, 58…触媒燃焼用基板 57…改質反応用基板  
59, 60…シリコン基板 61…加熱用ガス入口 62…燃料ガス入口  
63…加熱用ガス出口 64…水素含有ガス出口  
65, 66…固定治具 67, 68…流体導入口 69, 70…流体排出口  
71…容器 72, 73…マイクロバルブ 81…空気供給配管  
82, 102…断熱材 89…細溝 90…燃料補給溝 91…排気溝  
92…補給孔 93…排気孔 94…通気口 101…改質槽本体 103…外管 104…内管 105…改質触媒 106…バーナー 107…燃焼交換器  
108…燃料タンク 109…ポンプ 110…反応管 120, 121, 122, 123, 124…平板 126…水素イオン伝導性膜

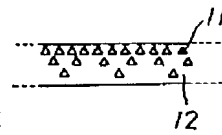
【図1】



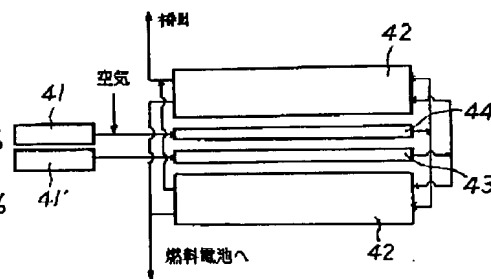
【図2】



【図3】



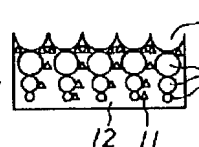
【図8】



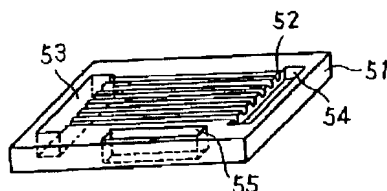
【図5】



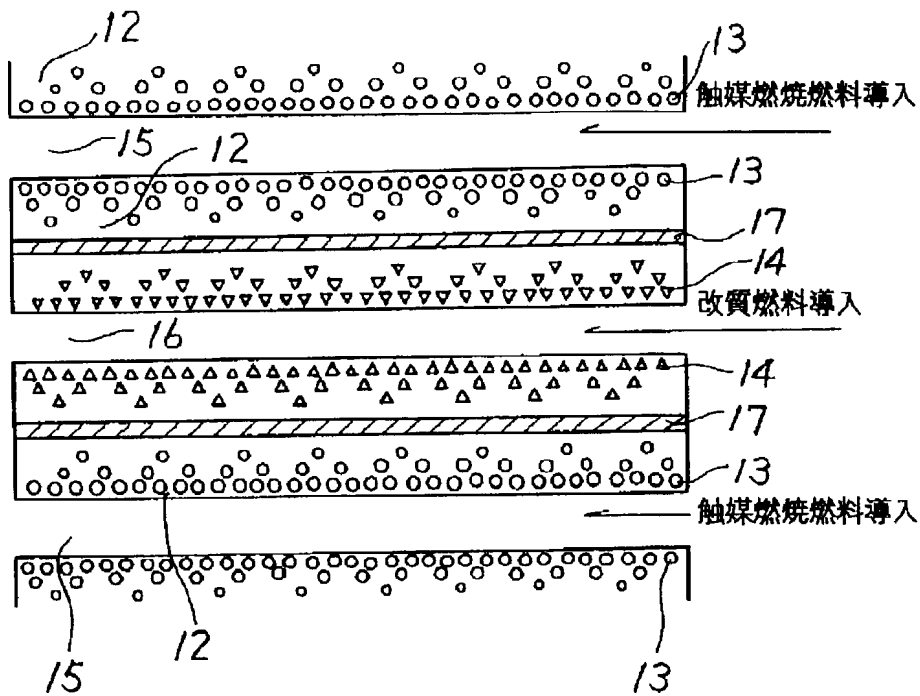
【図6】



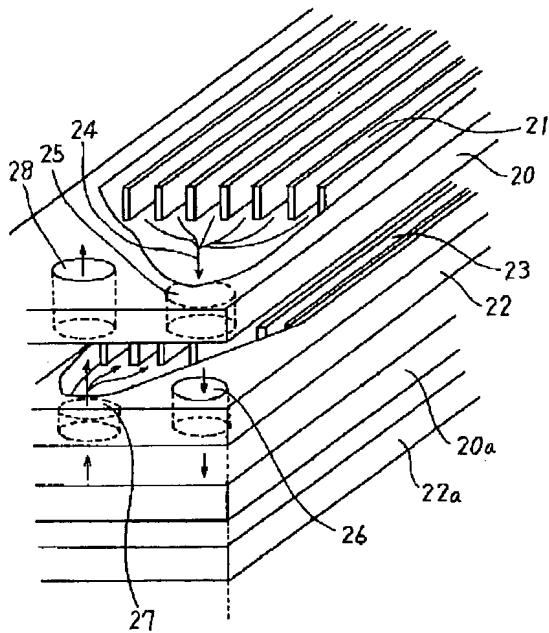
【図11】



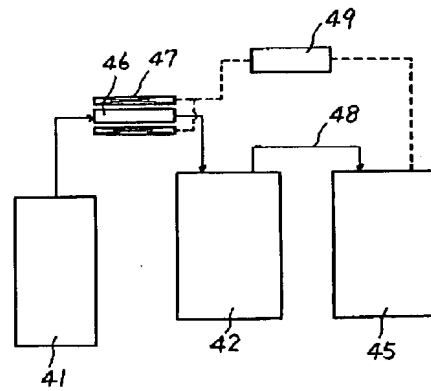
【図4】



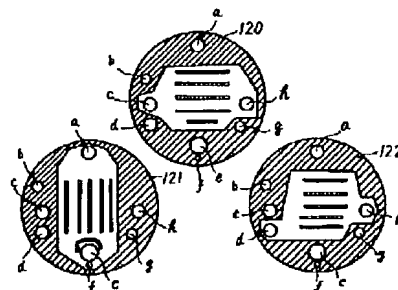
【図7】



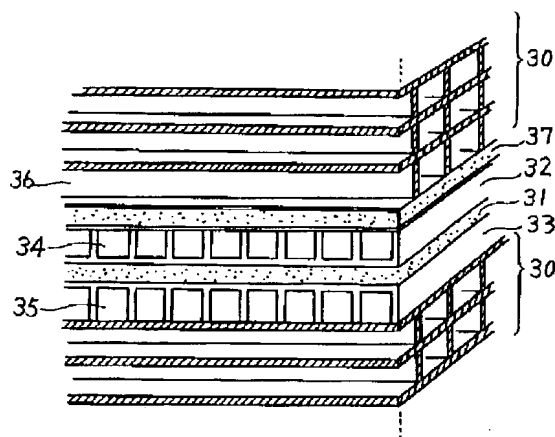
【図9】



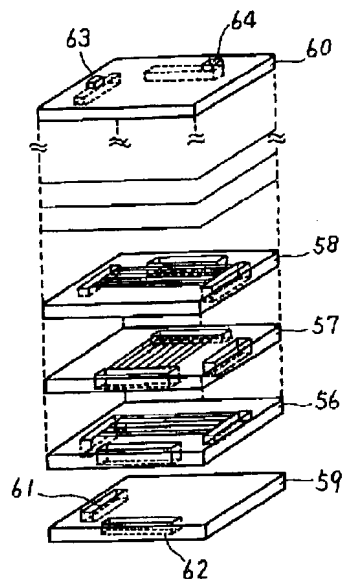
【図16】



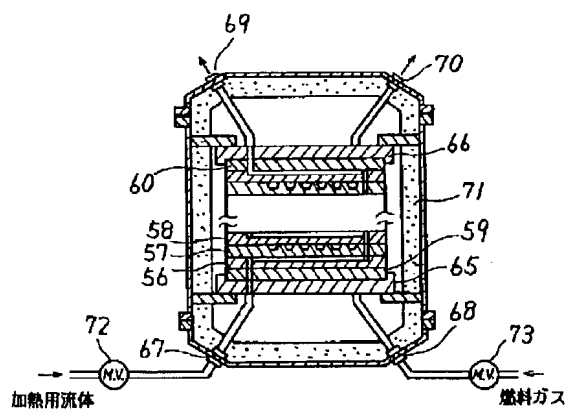
【図10】



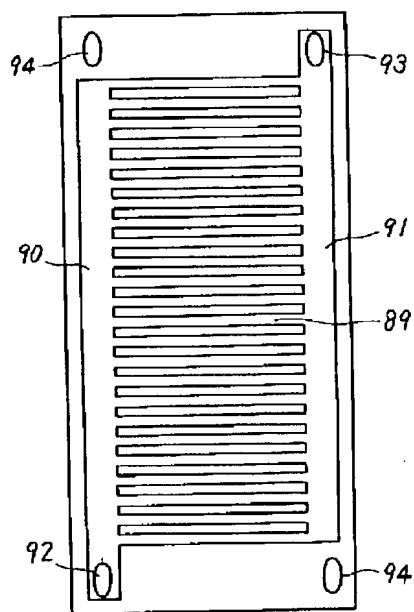
【図12】



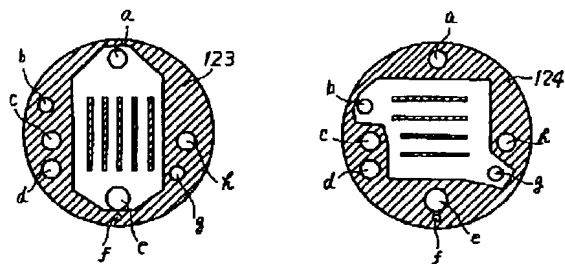
【図13】



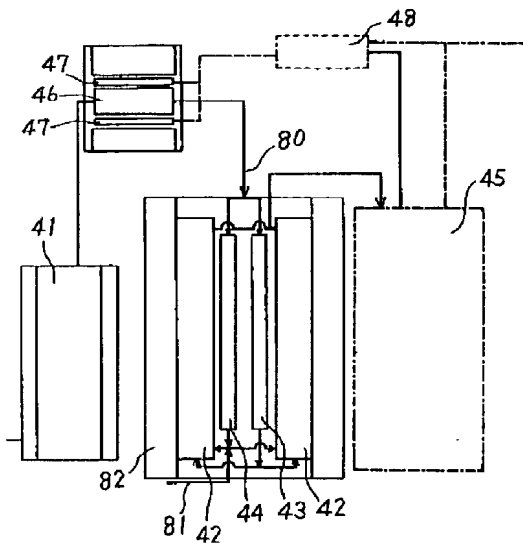
【図14】



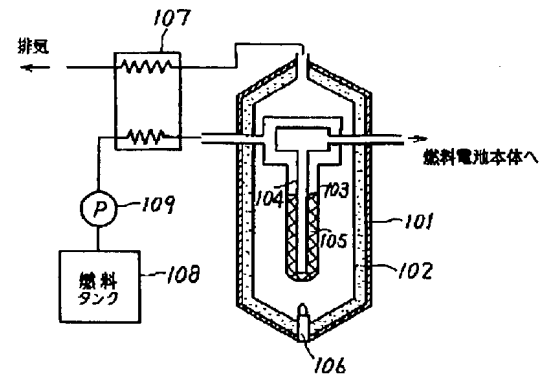
【図17】



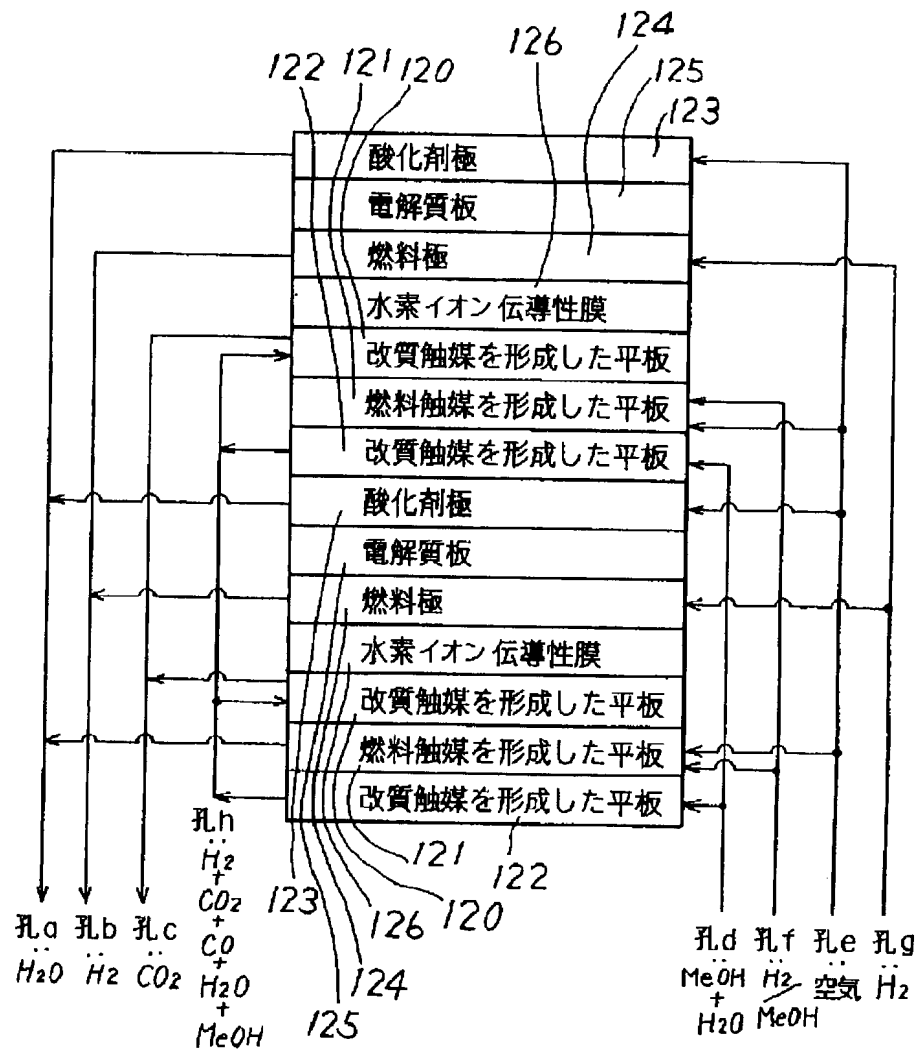
【図15】



【図19】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 榎松 一彦  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
 式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 羽中田 佳男  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
 式会社東芝総合研究所内